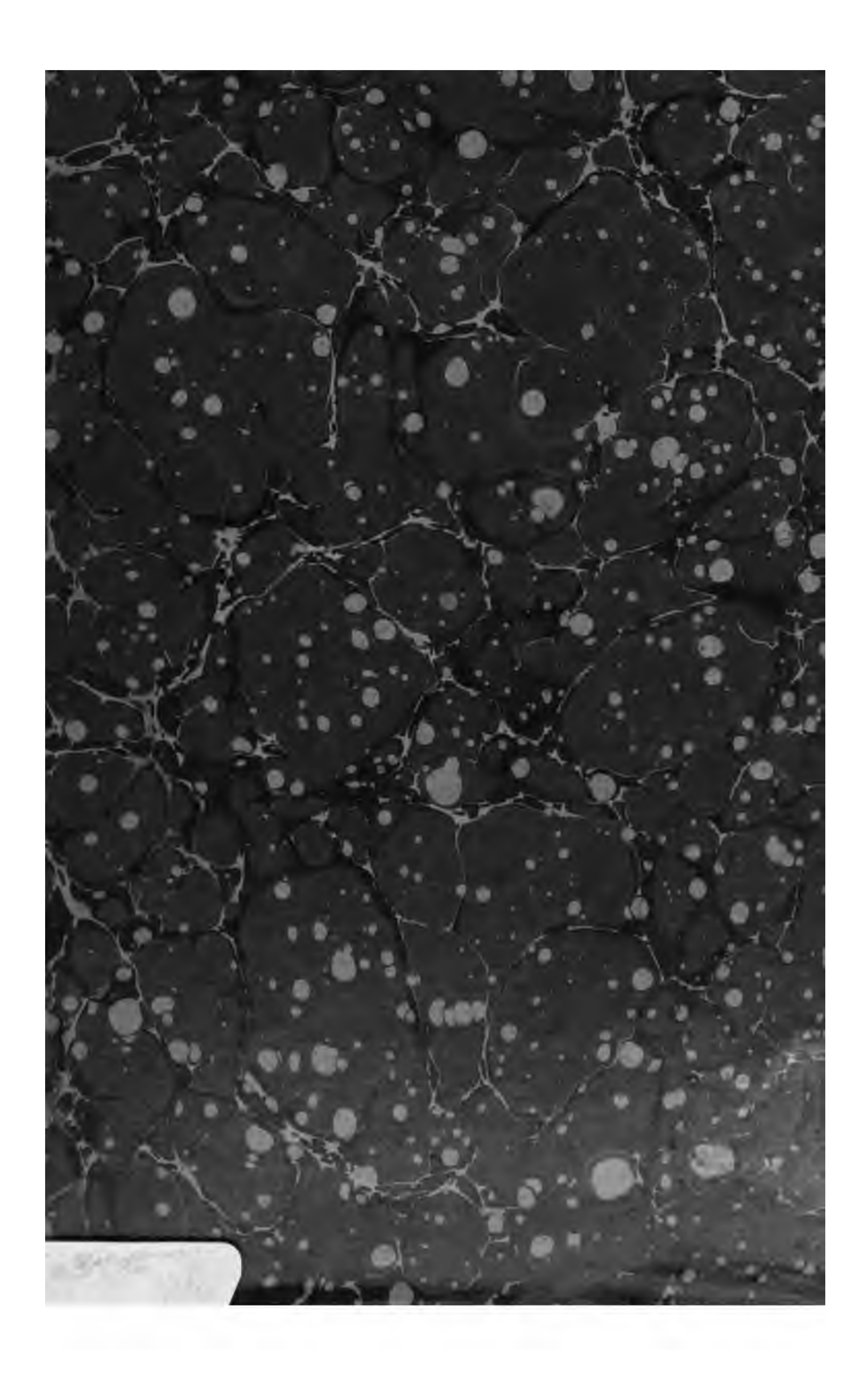
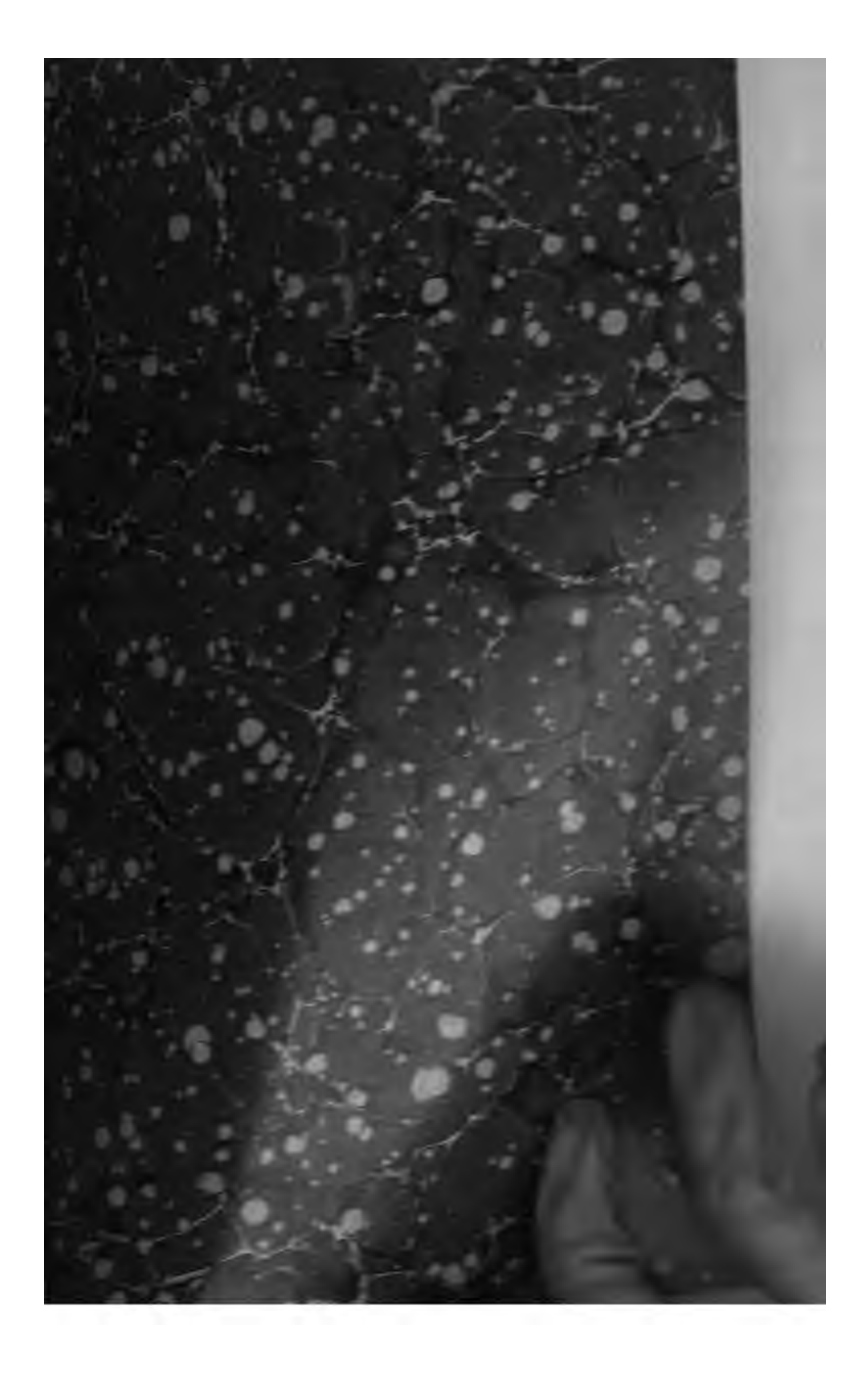
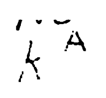
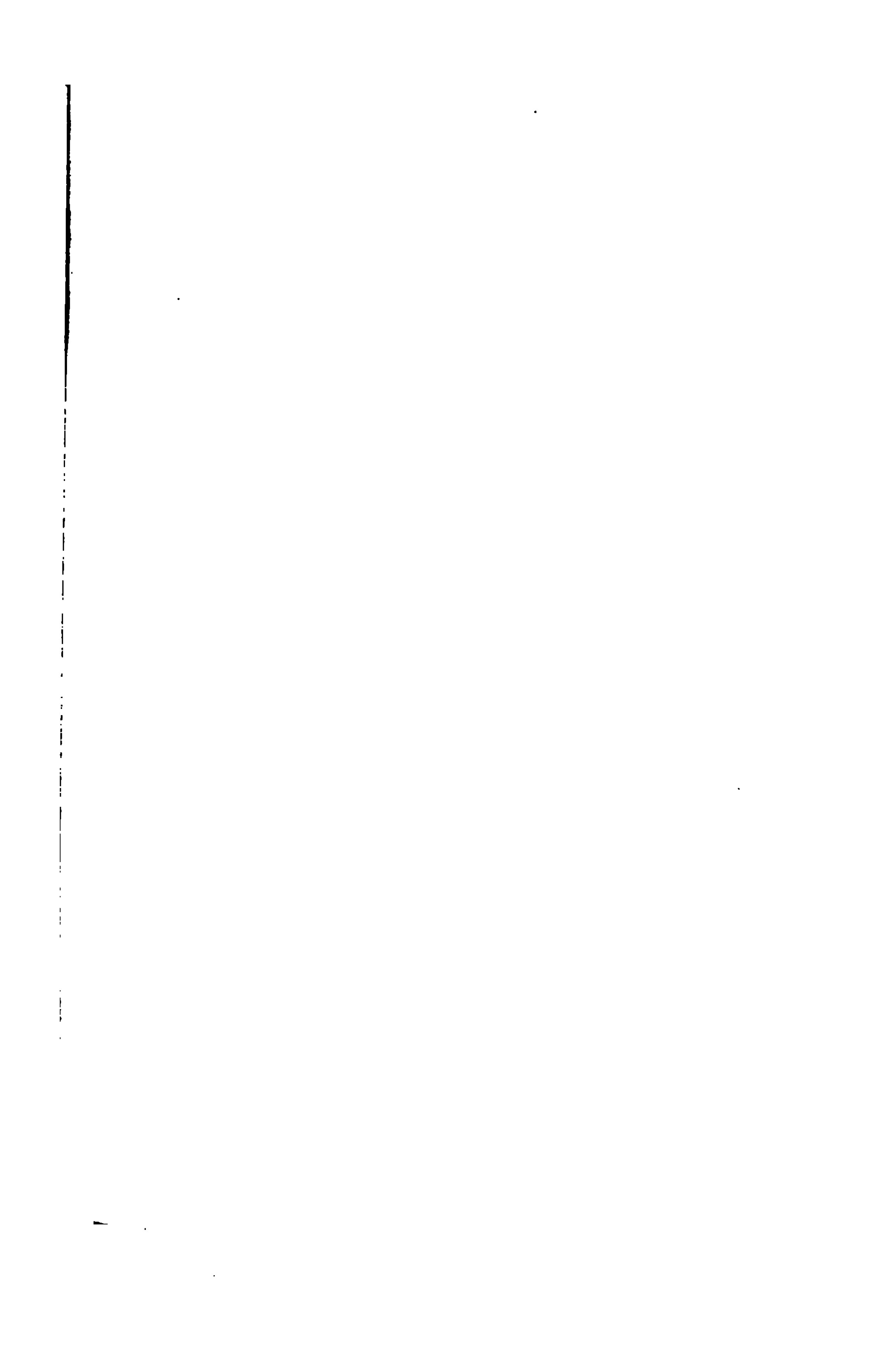












ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 3.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 3.

DER GANZEN REIHE 308. BAND.

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
UND INSBESONDERE VON
M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1900.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Vierte Folge. Band 3.

Neuntes Heft.

Ausgegeben am 4. September 1900.

Zehntes Heft.

Ausgegeben am 9. October 1900.

Elftes Heft.

Ausgegeben am 13. December 1900.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I u. II. Cranz und Koch, Figg. 1—29.

1900. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 3.

1. *Ueber die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern;* *von Franz Streintz.*

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Math.-naturw. Klasse 109. (IIa). April 1900.)

I. Mitteilung.

Die Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit.

Die Leiter für Elektricität zerfallen in zwei streng voneinander geschiedene Klassen: in die metallischen und in die elektrolytischen. Die Art der Elektricitätsbewegung in den letztgenannten ist erkannt; dagegen herrscht über jene in den Metallen noch völliges Dunkel. Das Verhalten der Leiter zur Temperatur bildet im allgemeinen ein Kennzeichen dafür, ob sie in die erste oder in die zweite der genannten Klassen einzureihen sind; auch das Auftreten oder Fehlen von galvanischer Polarisation dient zur Charakterisirung.

Leiter, die gleichzeitig beiden Klassen angehören, sind experimentell noch nicht ermittelt worden. Die Möglichkeit hrer Existenz giebt bereits Clausius[1]) zu, bezweifelt aber, ob diese Art von Leitung vom theoretischen Standpunkte wesentlich Neues darbieten würde. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, dass durch das Verhalten derartiger gemischtklassiger Körper Aufschlüsse über die Natur der metallischen Leitung wenigstens angebahnt werden. Möglicherweise sind unter den Metalloxyden und -Sulfiden Träger dieser Art zu finden. Von einigen unter ihnen ist nämlich nachgewiesen worden, dass sie metallisch, von anderen, dass sie elektrolytisch leiten; eine dritte Gruppe endlich besteht aus Nichtleitern. Das Verhalten dieser Körper ist übrigens noch wenig er-

1) R. Clausius, Die mechan. Behandlung der Elektricität, p. 169. Braunschweig 1879.

forscht, da die dabei auftretenden experimentellen Schwierigkeiten nicht leicht zu überwinden sind. Verschiedenheiten in der Structur beeinflussen die Ergebnisse in hervorragendem Grade. So liegen, um von Verbindungen vorläufig abzusehen, die für das Element Kohlenstoff in seiner graphitischen Modification gefundenen Zahlen weit auseinander. Neben der Structur ist aber auch der Druck, unter welchem die Zuleitungen gegen den zu untersuchenden Körper pressen, von ganz erheblichem Einflusse.

Endlich spielt auch die Natur des Metalles, aus dem die Zuleitungen bestehen, eine maassgebende Rolle. So fand Schoop[1]), um ein wichtiges Beispiel herauszugreifen, dass Bleisuperoxyd ein schlechter Leiter sei. Die Substanz war durch Bleiplatten mit dem Messinstrumente verbunden. Dolezalek[2]) hat aber beobachtet, dass an der Berührungsfläche des Superoxydes mit der Bleiplatte, die mit dem positiven Pole verbunden war, ein grosser Uebergangswiderstand auftritt, der sein Entstehen der Bildung von Bleioxyd durch Abgabe von Sauerstoff von Seite des Superoxydes verdankt. Dieser einseitig auftretende Widerstand besitzt, ähnlich wie bei Aluminium in Schwefelsäure, den Charakter einer unipolaren Leitung oder Ventilwirkung. Nach der im Folgenden beschriebenen Methode habe ich mich überzeugt, dass Bleisuperoxyd in die Gruppe der gut und auf metallische Art leitenden Körper gehört.

Seit Jahren trug ich mich mit der Absicht, Messungen über das Leitvermögen von Metalloxyden und -Sulfiden anzustellen. Schwierigkeiten mancherlei Art stellten sich der Ausführung des Geplanten entgegen. Ich bin daher meinem verehrten Freunde, Hrn. Prof. Nernst, durch dessen liebenswürdiges Entgegenkommen mir die Mittel des von ihm geleiteten Institutes zur Verfügung gestellt wurden, zu ganz besonderem Danke verpflichtet, dass ich endlich an die Arbeit gehen konnte.

Methode.

Die zu untersuchenden Körper befinden sich schon von ihrer Darstellung her grösstenteils in dem Zustande feiner Pulver. Wo dies nicht der Fall war, wurden sie sorgfältig gemahlen und durch ein feinmaschiges Sieb geschüttelt. Es

1) P. Schoop, Handbuch der Accumulatoren. p. 195. 1898.

2) F. Dolezalek, einer freundlichen mündlichen Mitteilung zufolge.

entstand nun die Aufgabe, die Bestandteile der Pulver möglichst dicht aneinander zu schliessen. Zu diesem Zwecke wurden sie mittels einer Presse in Pastillenform gebracht; zwei Platinelektroden, die federnd an die beiden Grundflächen der Pastille angelegt waren, wurden in die Brücke von Kohlrausch geschaltet. Der Widerstand der Pastillen zeigte sich in hohem Grade abhängig von dem Drucke, mit dem die Elektroden auflagen. So sank er, wenn man die Finger auf die Elektroden presste, bis zu 100 Proc. und darüber. Die gleiche Erscheinung trat ein, als an Stelle der Pastillen feste Stücke (z. B. von Bleisuperoxyd) untersucht wurden. Es musste deshalb eine andere Anordnung gewählt werden.

Die Grundflächen der Pastillen wurden mit Platinstreifen bedeckt, die mittels vier Schrauben zwischen zwei mit Paraffin durchtränkte Brettchen geklemmt waren. Für eine Pastille aus Braunstein (MnO_2) von 2,96 g Gewicht fand sich zunächst ein Widerstand von 990 Ω; wurden die Schrauben jedoch fester und fester angezogen, dann sank der Widerstand auf 730 und 700 Ω, und die Pastille zerbarst schliesslich, da der Druck durch ungleichförmiges Anziehen der Schrauben sich im Innern auch ungleichförmig verteilt hatte.

Auf diese Weise konnte man also einen Aufschluss über das Verhalten zur Leitfähigkeit ebenfalls nicht erwarten.

Allein das *Princip, dass die Pulver zu untersuchen seien, während sie unter dem grossen Drucke stehen,* war gewiss richtig und man daher gezwungen, die Versuchsanordnung dementsprechend einzurichten. Es handelte sich also nur darum, ein Material zu finden, dass die Pulver dauernd einschliesst und bei guter Isolation auch den nötigen Widerstand gegen Druck besitzt. Nach vergeblichen Versuchen, hierzu Glas, gebrannten Speckstein u. a. zu verwenden, habe ich mich überzeugt, dass Hartgummi den beiden Bedingungen genügt. Massive Kreiscylinder aus diesem Material von 2,2 cm Durchmesser und gleicher Höhe wurden durch zwei Schnitte parallel zur Grundfläche in drei Stücke zerlegt, derart, dass das Mittelstück W genau die Höhe von 1 cm, die Deckstücke X_1 und X_2 je 0,6 cm erhielten (man vgl. die Fig. 1). Auf die beiden Grundflächen des Mittelstückes wurden Platinstreifen P, P von je 0,3 cm Breite aufgekittet, die radiale Richtung hatten und mit dem

einen Ende über den Rand der Fläche herausragten, mit dem anderen die Umgebung des Mittelpunktes deckten. Mit Hülfe von drei Schrauben von 2,2 cm Höhe, die parallel zur Axe des Cylinders eingesetzt waren, wurden die drei Stücke Hartgummi wieder zu einem einzigen vereint. Mittels eines Bohrers wurde nunmehr durch den Cylinder ein conaxialer, kreisförmiger Canal von 0,16 cm Durchmesser gedreht und damit auch die beiden 1 cm voneinander entfernten Platinbleche durchlocht. Die über den Rand hervorragenden Streifen wurden rechtwinkelig umgebogen und mit kleinen Klemmschrauben verbunden. Das obere Ende des Canales erhielt zur bequemen Füllung eine kleine trichterförmige Erweiterung *T.*[1]) Der Cylinder wurde auf eine kreisförmige Messingplatte *M* gesetzt, die in ihrer Mitte einen 0,3 cm hohen cylindrischen Dorn trug, der aus gehärtetem Stahl, an seinem oberen Ende jedoch aus Platin bestand. Die Messingplatte, die am Rande gleichfalls eine Klemmschraube trug, erhielt an der unteren Seite eine Führung, mit der sie auf einer Hartgummischeibe *H* aufsass; diese war auf der entgegengesetzten Seite mit einem kurzen, conischen Fortsatze versehen.

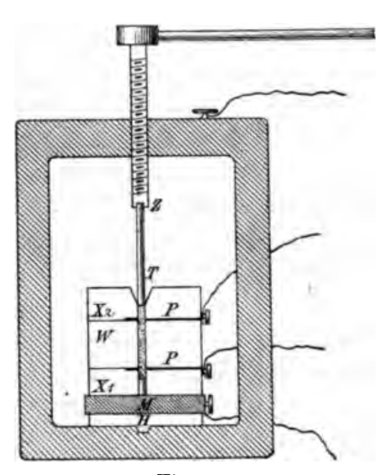


Fig. 1.

Als Pressvorrichtung diente eine kleine Handpresse, deren Bestandteile aus Stahl hergestellt waren. Sie bestand aus zwei etwa 7 cm hohen Säulen, die oben und unten mit Querbalken verbunden waren. In die Mitte des oberen Balkens war eine Schraubenmutter eingeschnitten, durch die eine Schraube mit 0,09 cm Ganghöhe ging. Durch den Schraubenkopf war eine Hebelstange gelegt. Am unteren Ende der Schraube befand sich eine kleine Vertiefung *Z*, in die der Pressstempel passte.

1) Der Mechaniker des Institutes stellte eine Reihe gleichartiger Cylinder mit grosser Sorgfalt her.

Dieser hatte eine Länge von 2 cm, einen Durchmesser des Querschnittes von 0,16 cm, bestand aus sorgfältig gehärtetem Stahl und lief an dem einen Ende zur Aufnahme in die Schraube etwas conisch zu, während er an dem anderen ein Platinblech angelötet trug. An dem oberen Querbalken der Presse war gleichfalls eine kleine Klemmschraube angebracht. Durch Bewickelung mit Isolirband war die Presse vor Berührung mit fremden Leitern geschützt.

Die Füllung mit dem zu untersuchenden Pulver erfolgte in der Art, dass man zunächst eine ganz geringe Menge in den Canal brachte; nun wurde die Schraube angezogen, dann mit dem Drucke wieder etwas nachgelassen, die Schraube wieder neuerdings angezogen und dieses Spiel so lange fortgesetzt, bis der Widerstand nicht mehr zu überwinden war. Als Begleiterscheinung trat bei einigen Pulvern (Pt, MnO_2, PbO_2 u. a.) ein knirschendes oder knarrendes Geräusch auf.

Der Hartgummicylinder wurde nunmehr aus der Presse entfernt und der Pressstempel mit Hülfe eines Schraubstockes aus dem Cylinder gezogen. Sodann wurde eine zweite geringe Menge in den Canal gebracht und damit in derselben Weise verfahren. Endlich, nachdem das Pulver in acht bis zehn Portionen eingebracht worden war, hatte der Canal bis auf 0,3—0,5 cm unter dem Rande die erforderliche Füllung erhalten.

Einige Aufmerksamkeit erforderte die Härtung des Pressstempels, damit er unter dem grossen Drucke weder zersprang, noch sich bedeutend verbog. Geringe Verbiegungen waren indes unvermeidlich; wurden sie grösser, dann ersetzte man den Stempel durch einen anderen. So konnte endlich mit den Messungen begonnen werden.

Die Widerstände der Pulver liegen weit auseinander. Dementsprechend waren die Messmethoden zu wählen. In allen Fällen jedoch wurde der Strom von Stempel zu Stempel durch den Canal geleitet, der Widerstand hingegen zwischen den in der Mitte angebrachten (parasitischen) Elektroden, deren Abstand, wie bereits bemerkt, den constanten Wert von 1 cm betrug, gemessen.

Bei einigen Oxyden, über die in einer nächsten Mitteilung berichtet werden wird, treten grosse, von Druck und Temperatur abhängige Uebergangswiderstände in der Umgebung der Press-

stempel auf. Nach den gebräuchlichen Methoden mit dem Differentialgalvanometer und den Brückencombinationen nach Wheatstone und Thomson erhält man über die Grösse dieser Uebergangswiderstände keinen Aufschluss. Nernst empfahl, in solchen Fällen die Wheatstone'sche Methode derart einzurichten, dass man auch die an Anode und Kathode auftretenden Widerstände finden könne. Werden diese mit X_1 und X_2 bezeichnet und bedeutet W den Widerstand zwischen den parasitischen Elektroden, dann sind zu ihrer Ermittelung rasch nacheinander drei Messungen erforderlich, die bei den Stellungen 1, 2 und 3 des Brückenzweiges auszuführen waren. Bezeichnen c_1, c_2 und c_3 die entsprechenden Verhältniszahlen der Längen des Messdrahtes AB, so findet sich:

$$W = R.(c_2 - c_3)\frac{1 + c_1}{(1 + c_2)(1 + c_3)},$$

$$X_1 = R.c_3 \frac{1 + c_1}{1 + c_3},$$

$$X_2 = R.\frac{c_1 - c_2}{1 + c_2}.$$

Dabei lag in J Element oder Inductorium, in T Galvanometer oder Telephon. Bei der praktischen Ausführung verbindet man J, desgleichen die auf der Strecke AK gelegenen Punkte mit Quecksilbernäpfchen und stellt dann die Verbindung zwischen J und je einem der Punkte der Reihe nach durch einen Kupferbügel her.

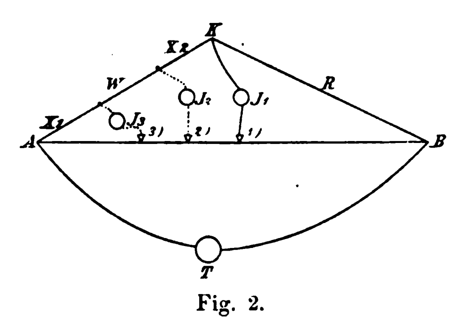


Fig. 2.

Die Methode empfiehlt sich aber nicht nur in Fällen, wo Aufschlüsse über Uebergangswiderstände erwünscht sind, sondern sie ersetzt auch dort, wo es sich um die Ermittelung sehr kleiner Widerstände (W) handelt, die Thomson'sche Doppelbrücke, da die Widerstände der Zuleitung nicht in Betracht kommen.

Die Untersuchung über die Leitfähigkeit der Metalloxyde und Metallsulfide ist noch nicht abgeschlossen; in der vor-

liegenden Mitteilung will ich mich darauf beschränken, einige Erfahrungen, die ich über das Verhalten zweier Elemente, Platin und Kohlenstoff, in Pulverform gesammelt habe, zu veröffentlichen. Da das Verhalten von Platin in festem Zustande bekannt ist, so ist eine Grundlage zur Vergleichung der Leitfähigkeiten in festem und in gepresst pulverförmigem Zustande gegeben. Hingegen förderte die Untersuchung des Kohlenstoffs manches neue, vielleicht nicht uninteressante Material zu Tage.

Um die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur kennen zu lernen, habe ich die Pulver zuerst bei Zimmertemperatur und dann in einer Kältemischung geprüft; hierzu wurde die Presse in einen Vacuumbecher gesenkt, der feste Kohlensäure in Aether enthielt. Mit Hülfe eines Thermoelementes wurde die Temperatur der Mischung ermittelt. Sie betrug -76 bis -78^0 C.

1. Das Verhalten von Platinmohr.

Das Pulver war von Heräus in Hanau bezogen worden. Der Hartgummicylinder wog:

Im leeren Zustande	14,3100 g
Im gefüllten Zustande	14,6198
Die Platinmohrsäule mithin	0,3098 g

Da die Länge der Säule zu 1,33 cm gemessen war, ihr Querschnitt 0,0201 cm² betrug, so ergiebt sich das Volumen zu 0,0267 cm³ und das specifische Gewicht 11,6.[1]) Platinmohr besass mithin etwa die Dichte von Palladium und etwas mehr als die halbe Dichte des festen Platins (20,9—21,7). Die Messungen wurden nach der Brückenmethode in der Anordnung von Nernst ausgeführt. Als Stromquelle diente ein Accumulator, der zunächst an einen Widerstand von 100 Ω geschaltet war, als Messinstrument ein Spiegelgalvanometer; der Brückendraht hatte eine Länge von 100 cm und bestand aus Platin mit federndem Schleifcontact aus demselben Materiale. Der Vergleichswiderstand R betrug 0,1 Ω. Der Stromkreis wurde durch einen Taster nur auf Augenblicke geschlossen.

1) Die Zahl dürfte zu gross sein, da durch den Druck des Pulvers eine Volumenvergrösserung des Füllcanales eingetreten sein wird.

Nachdem der Cylinder die Füllung erhalten hatte, wurde er einen Tag sich selbst überlassen. Am nächsten Tage fand sich:

$9^h\,30^m$ Vormittags, Temp. + 10° C.: 0,00476 Ω
10 45 „ „ „ 0,00470
(Die Presse in die Kältemischung gebracht: $11^h\,25^m$.)
$11^h\,30^m$ Vormittags, Temp. − 77° C.: 0,00437 Ω
11 35 „ „ „ 0,00414
11 40 „ „ „ 0,00413
(Die Presse aus der Kältemischung entfernt: $11^h\,40^m$.)
$0^h\,10^m$ Nachmittags, Temp. +10° C.: 0,00472 Ω.

Bei der Temperatur von +10° betrug der Widerstand mithin 0,00471 im Mittel, bei −77° 0,00413 Ω.

Unter Berücksichtigung; dass die Länge des gemessenen Widerstandes 1 cm, der Querschnitt 0,0201 cm² betrug, ergiebt sich als specifischer Widerstand (1 m / 1 mm²) bei einer Temperatur von t^0 C. folgender Wert in Ohm:

$$w_t = 0{,}933\,(1 + 0{,}0014\,t)\,.$$

In den Nachmittagsstunden desselben Tages war der Widerstand etwas kleiner geworden. Er betrug um

$3^h\,15^m$ Nachmittags bei +10° C.: 0,00456 Ω.
(Die Presse in die Kältemischung gebracht: $3^h\,25^m$.)
$3^h\,32^m$ Nachmittags bei −77° C.: 0,00399 Ω.
3 37 „ „ −77 0,00399
(Die Presse aus der Kältemischung entfernt: $3^h\,40^m$.)
$4^h\,40^m$ Nachmittags bei +10° C.: 0,00464 Ω.

Es ergiebt sich also bei 10° die Grösse des Widerstandes zu 0,00460 Ω, bei −77° zu 0,00399 Ω.

Daraus folgt für den specifischen Widerstand in Ohm die Gleichung:

$$w_t = 0{,}910\,(1 + 0{,}0015\,t)\,.$$

Nimmt man aus beiden Gleichungen den Mittelwert, so erhält man für Platinmohr von der Dichte 11,6 die Gleichung:

$$w_t = 0{,}92\,(1 + 0{,}00145\,t)\,.$$

Festes Platin besitzt einen specifischen Widerstand von 0,14 bei 0° C. und einen Temperaturcoefficienten, der gegen

0,004 gelegen ist. Der Widerstand des Pulvers ist mithin $6^1/_2$ mal so gross, während sein Temperaturcoefficient etwas unter dem halben Werte beim festen Elemente gelegen ist.

Die Widerstände in den beiden Zustandsformen sind den Dichten nicht proportional; eher scheinen es die Temperaturcoefficienten zu sein.

Irgendwelche Schlüsse aus dem Verhalten von Platinmohr zu ziehen, wäre verfrüht, bevor nicht eine Reihe von Metallpulvern, so Au, Ag, Cu, Ni in gleicher Weise untersucht worden sind.

2. Das Verhalten von Kohlenstoff.

„Diamant ist ein Nichtleiter, ebenso reine Holzkohle, dagegen leiten die graphitischen Kohlen. Je nach ihrer Herstellung und Structur ist die Leitfähigkeit sehr verschieden.“

Mit diesen Worten leitet G. Wiedemann[1]) in seinem Handbuche das Capitel über die Leitfähigkeit der Kohle ein. Sie beweisen, dass unsere Kenntnisse über eine wichtige Eigenschaft dieses Elementes ausserordentlich mangelhaft sind. Die Angabe über die reine Holzkohle, die als Vertreterin des Kohlenstoffs in seiner amorphen Modification anzusehen ist, erregt zudem Zweifel, da die Kohle zu den „schwarzen Körpern“ gehört. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, sowohl den amorphen Kohlenstoff, als den Graphit, und zwar beide Modificationen in Präparaten von möglichster Reinheit zu untersuchen.

Zur Herstellung von *amorphem Kohlenstoff* bediente ich mich einer Terpentinflamme, deren Russ in einem grossen Becherglase aufgefangen wurde. Der Russ wurde dann mit Aether übergossen und die Mischung in einer luftdicht geschlossenen Flasche stundenlang kräftig geschüttelt. Wird darauf die Flasche sich selbst überlassen, so sinkt der Russ zu Boden, während der Aether eine schöne Fluorescenzerscheinung gewährt. Er ist im durchgelassenen Lichte weingelb, im auffallenden moosgrün. Nun wurde der Aether wiederholt sowohl durch frischen Aether, als durch Alkohol ersetzt und die Mischungen geschüttelt und gekocht so lange, bis die den Russ bedeckende Flüssigkeit vollkommen wasserklar blieb.

---

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität 1. p. 524. 1893.

Dann kam die Kohle in einen Porzellantiegel, durch dessen Deckel ein Thonrohr führte, um in einem Strom von gereinigtem Wasserstoff etwa eine halbe Stunde lang geglüht zu werden.

Der schliesslich erhaltene Körper war von ideal schwarzer Farbe, ohne jede Spur von Glanz und so weich, dass er sich sehr dicht pressen liess. Er verbrannte im Sauerstoffstrom, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Es wog

der leere Hartgummicylinder	14,1785 g
der gefüllte Hartgummicylinder	14,2210 „
das Gewicht des amorphen Kohlenstoffs betrug	0,0425 g

Die Länge der Kohlensäule war zu 1,42 cm ermittelt worden, der Querschnitt betrug 0,0201 cm², ihr Volumen also 0,0283 cm³. Aus diesen Grössen ergiebt sich ein specifisches Gleichgewicht von 1,50, das jenem der festen Holzkohle gleichkommt.[1])

Die Messungen wurden erst aufgenommen, nachdem die Kohle bereits 24 Stunden unter dem Drucke gestanden hatte. Sie erfolgten nach der beschriebenen Methode mit Wechselstrom und Telephon. Die Minima waren scharf.

Ich teile das Ergebnis der Messungen der Reihenfolge nach mit. W bedeutet den Widerstand zwischen den beiden parasitischen Elektroden, X_1 jenen zwischen dem unteren, an der Messingscheibe befestigten Stempel und der unteren parasitischen Elektrode, X_2 den Widerstand zwischen der oberen parasitischen Elektrode und dem Pressstempel. Als Vergleichswiderstand R dienten 100 Ω.

	Zeit	Temp.	Stellungen der Brückenwalze in cm	Berechnete Werte von c	Widerstände in Ohm
			233	$c_1 = 3,290$	$W = 197,7$
4. Dec. 1899	10ʰ 00ᵐ	+12°	301	$c_2 = 2,320$	$X_1 = 100,6$
			761,5	$c_3 = 0,313$	$X_2 = 27,1$
			233	$c_1 = 3,290$	$W = 197,6$
	10 30	+12	300	$c_2 = 2,330$	$X_1 = 102,5$
			761	$c_3 = 0,314$	$X_2 = 28,8$

Die Presse in die Kältemischung gebracht: $10^h\ 35^m$.

1) Man vgl. die Anmerkung auf p. 7.

	Zeit	Temp.	Stellungen der Brückenwalze in cm	Berechnete Werte von c	Widerstände in Ohm
4. Dec. 1899	$11^h\ 05^m$	-77°	145	$c_1 = 5{,}900$	$W = 341{,}5$
			217	$c_2 = 3{,}610$	$X_1 = 198{,}5$
			712	$c_3 = 0{,}404$	$X_2 = 49{,}6$
	11 20	-77	142,5	$c_1 = 6{,}017$	$W = 346{,}2$
			216	$c_2 = 3{,}630$	$X_1 = 200{,}8$
			713,5	$c_3 = 0{,}401$	$X_2 = 51{,}5$
Aus der Kältemischung entfernt: $11^h\ 25^m$.					
	$0^h\ 20^m$	$+12^{\circ}$	210	$c_1 = 3{,}762$	$W = 234{,}5$
			275	$c_2 = 2{,}636$	$X_1 = 110{,}7$
			752	$c_3 = 0{,}303$	$X_2 = 31{,}0$
	3 15	$+10$	206,5	$c_1 = 3{,}842$	$W = 236{,}0$
			271	$c_2 = 2{,}690$	$X_1 = 117{,}1$
			758	$c_3 = 0{,}319$	$X_2 = 31{,}2$
In die Kältemischung gebracht: $3^h\ 20^m$.					
	$3^h\ 40^m$	-77°	121	$c_1 = 7{,}264$	$W = 462{,}5$
			185,5	$c_2 = 4{,}391$	$X_1 = 210{,}6$
			745,0	$c_3 = 0{,}342$	$X_2 = 53{,}3$
Aus der Kältemischung entfernt: $3^h\ 43^m$.					
	$4^h\ 20^m$	$+10{,}5^{\circ}$	189	$c_1 = 4{,}291$	$W = 272{,}2$
			250	$c_2 = 3{,}000$	$X_1 = 124{,}3$
			765	$c_3 = 0{,}307$	$X_2 = 32{,}3$
	5 —	$+12$	190,5	$c_1 = 4{,}247$	$W = 270{,}1$
			252	$c_2 = 2{,}968$	$X_1 = 122{,}3$
			766,8	$c_3 = 0{,}304$	$X_2 = 32{,}2$
Die Schraube der Presse wurde kräftig angezogen: $5^h\ 01^m$.					
	$5^h\ 05^m$	-12°	205,7	$c_1 = 3{,}861$	$W = 258{,}1$
			240,0	$c_2 = 3{,}167$	$X_1 = 111{,}3$
			771,0	$c_3 = 0{,}297$	$X_2 = 16{,}6$

Der Widerstand der Kohlensäule war im Laufe von sieben Stunden von 198 auf 270 Ω, also um 36 Proc. seines Ausgangswertes gestiegen. Die Vergrösserung dürfte dadurch hervorgerufen werden, dass das Element bei der niedrigen Temperatur eine *dauernde Veränderung in der Lagerung seiner Teilchen* erfährt. Man beachte, dass die Aenderung des Widerstandes in jenen Perioden, in denen die Temperatur constant blieb, nur geringfügig ist. So blieb der Widerstand der Säule

in der ersten halben Stunde vollständig constant; auch in den drei um Mittag gelegenen Stunden und in der Zeit zwischen $4^h\ 20^m$ und 5^h betrug die Aenderung kaum 1 Proc. Dagegen stieg der Widerstand, nachdem die Säule zum ersten Male in die Kältemischung gebracht worden war und wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, von 197,6 auf 234,5 Ω, also um ungefähr 19 Proc., und als sie zum zweiten Male mit der Kältemischung in Berührung gestanden hatte, von 236 auf 272,2 Ω, also um rund 12 Proc.

Der specifische Widerstand ($1\ m/1\ mm^2$) der Kohlensäule bei Beginn der Messungen ergiebt sich zu ungefähr 40000 Ω, das Leitungsvermögen von $250 \,.\, 10^{-7}$ kommt einer 6,5 procentigen Schwefelsäure gleich. Die Widerstandsänderung mit der Temperatur ist überraschend gross.

Beim ersten Versuche stieg der Widerstand in der Kältemischung um 75 Proc. seines Ausgangswertes, beim zweiten sogar um 96 Proc.! Es ergiebt sich mithin auf 1^0 C. Temperaturerhöhung eine Widerstandsabnahme von ungefähr 1 Proc.

Der amorphe Kohlenstoff steht also nicht nur in Hinsicht auf den Sinn, sondern auch auf die Grösse des Temperaturcoefficienten den elektrolytischen Leitern weit näher, als den metallischen. Freilich erscheint es einigermaassen gewagt, hier von einem Temperaturcoefficienten überhaupt zu sprechen. Wahrscheinlich ist der Widerstand keine einfache Function der Temperatur, sodass Coefficienten, die mit höheren Potenzen der Temperatur verbunden sind, ins Gewicht fallen.

Da die Vermutung nahe lag, dass der Druck auf die Kohlensäule in der Kältemischung abgenommen habe und später nicht mehr auf seinen anfänglichen Wert zurückgekehrt sei, wurde zum Schlusse der besprochenen Beobachtungen die Schraube der Presse angezogen. In der That konnte sie um etwas über eine Ganghöhe nach abwärts bewegt werden, während vor Beginn der Messungen bereits das Aeusserste im Pressen des Pulvers geleistet worden war. Die Veränderung, die durch das Nachpressen erzielt wurde, ist am Schlusse der Tabelle angegeben; der Widerstand W erfuhr eine Abnahme von nur 3 Proc.; dagegen sank der Wert von X_2 von 32,2 auf 16,2 Ω. Die Erklärung dafür ist einfach. Der Druck verbreitet sich nicht gleichmässig auf alle Schichten der Säule, sondern ist

in den Schichten, die dem Pressstempel am nächsten liegen, am grössten. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass daneben auch eine Verminderung des Uebergangswiderstandes zwischen dem Platin des Stempels und der anliegenden Kohlenstoffschicht eingetreten ist. Die grössere Veränderung, die auch X_1 erfahren hat, eine Verminderung um 12 Proc., spricht auch für die letztere Annahme.

Am 5. und 6. December 1899 wurden die Messungen fortgesetzt, da zu erwarten war, dass endlich ein stationärer Zustand eintreten werde. Eine Aenderung der Zimmertemperatur um 5° lieferte zunächst folgendes Ergebnis:

	Zeit	Temp.	Stellungen der Brückenwalze	Berechnete Werte von c	Widerstände in Ohm
			204,5	$c_1 = 3,890$	$W = 261,7$
5. Dec. 1899	10h —m	+11°	242,5	$c_2 = 3,124$	$X_1 = 108,8$
			777,5	$c_3 = 0,286$	$X_2 = 18,5$
			210	$c_1 = 3,762$	$W = 253,0$
	12 —	+16	248	$c_2 = 3,032$	$X_1 = 105,0$
			788	$c_3 = 0,283$	$X_2 = 18,1$
			204,5	$c_1 = 3,890$	$W = 260,5$
	3 30	+11	242,7	$c_2 = 3,124$	$X_1 = 110,0$
			775,0	$c_3 = 0,290$	$X_2 = 18,5$

Die Aenderung von W betrug innerhalb dieses geringen Temperaturintervalles 0,7 Proc. für eine Temperaturänderung von 1° C.

Nun wurden die Versuche in der Kältemischung fortgesetzt. Es ergaben sich:

	Zeit	Temp.	Stellungen der Brückenwalze	Werte von c	Widerstände in Ohm
	Die Presse stand in der Kältemischung seit 4h.				
			126,5	$c_1 = 6,905$	$W = 463,6$
5. Dec.	4h 25m	− 77°	165,0	$c_2 = 5,060$	$X_1 = 196,5$
			751,2	$c_3 = 0,331$	$X_2 = 30,4$
			125,7	$c_1 = 6,955$	$W = 465,7$
	4 45	− 77°	166,5	$c_2 = 5,006$	$X_1 = 197,3$
			752	$c_3 = 0,330$	$X_2 = 32,3$

	Zeit	Temp.	Stellungen der Brückenwalze	Werte von c	Widerstände in Ohm
Aus der Kältemischung entfernt: $4^h\,50^m$.					
	$5^h\,30^m$	+ 12°	199,5	$c_1 = 4{,}001$	$W = 264{,}9$
			236,0	$c_2 = 3{,}241$	$X_1 = 117{,}1$
			765,5	$c_3 = 0{,}306$	$X_2 = 17{,}9$
6. Dec.	$9^h\,50^m$	+ 10°	198,8	$c_1 = 4{,}030$	$W = 268{,}6$
			237,0	$c_2 = 3{,}220$	$X_1 = 115{,}1$
			771,0	$c_3 = 0{,}297$	$X_2 = 19{,}2$
In die Kältemischung gebracht: $10^h\,10^m$.					
	$10^h\,30^m$	− 77°	121,7	$c_1 = 7{,}235$	$W = 489{,}0$
			162,5	$c_2 = 5{,}154$	$X_1 = 200{,}5$
			756,0	$c_3 = 0{,}322$	$X_2 = 33{,}0$
Aus der Kältemischung gebracht: $10^h\,40^m$.					
	$11^h\,30^m$	+ 10°	195,0	$c_1 = 4{,}128$	$W = 274{,}3$
			233,0	$c_2 = 3{,}291$	$X_1 = 118{,}9$
			768,5	$c_3 = 0{,}302$	$X_2 = 19{,}5$

Die zeitlichen Aenderungen, die der Widerstand der Kohlensäule an den beiden letzten Versuchstagen erfuhr, sind, wie erwartet wurde, gering im Vergleiche zur Aenderung am ersten Tage. Sie betragen nur noch 4 Proc. Es hat sich also in der That ein stationärer Züstand in der Lagerung der Kohlenstoffteilchen hergestellt, der durch vorübergehende Temperaturänderungen nicht mehr dauernd beeinflusst wird.

Die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur hingegen hält sich auf derselben Höhe und beträgt wieder fast 1 Proc. für 1° C.

Ich beabsichtige, das Verhalten des amorphen Kohlenstoffs gelegentlich noch eingehender zu verfolgen. Vielleicht ist es möglich, die Function der Temperatur zu ermitteln, wenn man das Element sowohl bei sehr niederen Temperaturen (in flüssiger Luft), als auch bei solchen, die hunderte Grade oberhalb des Nullpunktes gelegen sind, untersucht. Freilich muss hierzu erst ein Isolator gefunden werden, der den Hartgummi zu ersetzen im stande ist.

Graphit wurde von der chemischen Fabrik E. de Haën in List vor Hannover in der Form des bekannten grauen, im reflectirten Lichte metallisch glänzenden Pulvers als chemisch

rein bezogen. Unter der Presse verhält er sich noch viel nachgiebiger, als der amorphe Kohlenstoff. Wird aber eine gewisse Grenze des Druckes überschritten, dann zertrümmert er den Hartgummicylinder. Das ist leider öfter vorgekommen, bis ich beobachtete, dass das Pulver, sobald der Druck eine gewisse Grösse erreicht hatte, den Pressstempel entlang aus dem Cylinder emporkroch. Ist diese Erscheinung eingetreten, dann darf nicht weiter gepresst werden.

Der leere Hartgummicylinder wog	14,2670 g
Der gefüllte Hartgummicylinder wog	14,3775 „
Das Gewicht des Graphitpulvers betrug somit	0,1105 g

Zur Ermittelung des Volumens wurde nach beendeten Versuchen der Canal des Mittelstückes W entleert und dann mit Quecksilber ausgewogen. Aus dem Gewicht des Quecksilbers von 0,373 g ergiebt sich das Volumen zu 0,0273 cm^3 für die Längeneinheit, mithin für die Länge der Graphitsäule von 1,32 cm ein solches von 0,0360 cm^3. Das specifische Gewicht betrug demnach 3,0. Diese Zahl ist erstaunlich gross. Im Winkelmann'schen Handbuche [1]) sind für Graphit die Zahlen 2,17—2,33 angegeben. Muraoka [2]) fand das specifische Gewicht von festem sibirischen Graphit, dessen Procentgehalt an Kohlenstoff 98 betrug, zu 1,8.

Zu den Widerstandsmessungen bediente ich mich derselben Anordnung wie bei Untersuchung von Platinmohr. Vergleichswiderstand $R = 0,2\ \Omega$. Gleich nach der Zusammenstellung fand sich für W der Wert 0,0532 Ω. Nach 3 Stunden erhielt man 0,0824 Ω. Der Druck schien nachgelassen zu haben. In der That liessen sich mehrere Umdrehungen der Schraube vornehmen, bis das Pulver wieder in die Höhe stieg. Unmittelbar nach der Druckvermehrung war $W = 0,0812\ \Omega$, die Veränderung des Widerstandes also eine geringfügige. Nun begann aber der Widerstand fort und fort zu sinken, um 45 Minuten nach erfolgter Druckvergrösserung einen Minimalwert von 0,0520 Ω zu erreichen. Aus dieser letzten

---

1) A. Winkelmann, Handb. d. Physik 1. p. 155. 1891.

2) H. Muraoka, Wied. Ann. 13. p. 311. 1881.

Zahl ergiebt sich der specifische Widerstand des Graphitpulvers zu

$$14,20\ \Omega.$$

Die specifischen Widerstände des Kohlenstoffs in den beiden leitenden Modificationen verhalten sich mithin wie 1:3000.

Muraoka (l. c.) fand für den specifischen Widerstand des festen Graphits den Wert 12,20.

Am nächsten Tage (9. Dec.) war der Widerstand der Graphitsäule bei 10° C. auf 0,0920 Ω gestiegen. In der Kältemischung vergrösserte er sich auf 0,0994 und nahm bei der nachfolgenden Erwärmung stetig ab, und zwar auch dann noch, als die Zimmertemperatur längst erreicht war. Eine Stunde nach Entfernung der Presse aus dem Vacuumbecher erhielt man bei 0,0498 Ω eine Ruhelage.

Es haben also sowohl Druck-, als auch Temperaturänderungen Erscheinungen im Gefolge, die man als Nachwirkungen zu bezeichnen hat.

Am 11. December schwankte der Widerstand zwischen den engen Grenzen von 0,0982 und 0,0990 Ω bei Zimmertemperatur. Es erschien zweckwidrig, wieder die Schraube anzuziehen und damit den Widerstand vorübergehend herabzusetzen. Wünschenswert war vielmehr die Erreichung eines stationären Zustandes.

Am 12. December fand sich gleichfalls ein Wert von 0,0990 Ω; es wurde ein neuerlicher Versuch, den Temperaturcoefficienten zu ermitteln, angestellt. Im Vacuumbecher erhielt man 0,1081 Ω und eine halbe Stunde nach Entfernung der Presse daraus 0,0984 Ω. Dieser Wert hielt sich längere Zeit constant, nahm aber später weiter ab. Legt man die drei zuletzt genannten Zahlen der Berechnung vom specifischen Widerstande und Temperaturcoefficienten zu Grunde, so erhält man in Ohm:

$$w_t = 20,04\,[1 - 0,0011\,t].$$

Einige Tage später wurde die Untersuchung des Graphits fortgesetzt.

Das Ergebniss war:

Zeit	Stellungen des Contact-drahtes	Werte von c	Widerstände in Ohm	Temp.
15. Dec. $11^h\,45^m$	474	$c_1 = 0{,}901$	$W = 0{,}1076$	+ 10°
	452	$c_2 = 0{,}824$	$X_1 = 0{,}066$	
	168	$c_3 = 0{,}203$	$X_2 = 0{,}008$	
$12^h\,14^m$	474	$c_1 = 0{,}901$	$W = 0{,}1076$	+ 10°
	452	$c_2 = 0{,}824$	$X_1 = 0{,}066$	
	168	$c_3 = 0{,}203$	$X_2 = 0{,}008$	
Die Presse stand seit $0^h\,15^m$ in der Kältemischung.				
$0^h\,25^m$	494	$c_1 = 0{,}977$	$W = 0{,}1200$	− 77°
	472	$c_2 = 0{,}894$	$X_1 = 0{,}067$	
	168	$c_3 = 0{,}203$	$X_2 = 0{,}009$	
Die Presse war um $0^h\,30^m$ aus der Kältemischung entfernt worden.				
$0^h\,50^m$	478	$c_1 = 0{,}916$	$W = 0{,}1094$	+ 10°
	455	$c_2 = 0{,}836$	$X_1 = 0{,}065$	
	170	$c_3 = 0{,}205$	$X_2 = 0{,}009$	
$1^h\,03^m$	477	$c_1 = 0{,}912$	$W = 0{,}1086$	
	454	$c_2 = 0{,}832$	$X_1 = 0{,}065$	
	170	$c_3 = 0{,}205$	$X_2 = 0{,}009$	
$2^h\,45^m$	475	$c_1 = 0{,}905$	$W = 0{,}1076$	+ 10°
	452	$c_2 = 0{,}824$	$X_1 = 0{,}065$	
	169	$c_3 = 0{,}204$	$X_2 = 0{,}009$	

Der erwartete stationäre Zustand war also erreicht. Für w_t ergiebt sich die Gleichung:

$$w_t = 21{,}9\,(1 - 0{,}0013\,t).$$

Muraoka hat für festen Graphit innerhalb der Temperaturgrenzen von 26 und 302° C. die Gleichung

$$w_t = 12{,}20\,(1 - 0{,}000\,739\,t + 0{,}000\,000\,273\,t^2)$$

ermittelt. [1]) Beim Vergleiche mit meinen Beobachtungen kommt der mit dem Quadrate der Temperatur verbundene Coefficient nicht in Betracht.

1) H. Muraoka, l. c. — Differenzirt man w_t nach der Temperatur und setzt den erhaltenen Ausdruck gleich Null, dann erhält man $t = 1350°$ C. Unter der Voraussetzung, dass die Muraoka'sche Gleichung ausserhalb der beobachteten Grenzen Geltung habe, bezeichnet t jene Temperatur, über die hinaus das Leitungsvermögen des Graphits abnimmt.

Während also für Platinmohr der Temperaturcoefficient ungefähr halb so gross ist wie bei dem festen Elemente, ist hier das Umgekehrte der Fall. Ich mache aber aufmerksam, dass auch das Verhältnis der Dichten zwischen dem pulverförmigen und festen Elemente sich umgekehrt hat.

Vergleicht man die für *Graphit* gefundenen Ergebnisse mit jenen für *amorphen Kohlenstoff*, so sieht man, dass *ersterer* sowohl in Bezug auf den Widerstand, als auch auf den Temperaturcoefficienten den *metallischen Leitern weit näher* steht.

In seiner bekannten Untersuchung über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Kohle von der Temperatur vergleicht Werner v. Siemens[1]) das Verhalten der Gaskohle mit dem von Selen und kommt zur Annahme, dass die Kohle bei höherer Temperatur deshalb besser leite, weil sie eine latente Wärme enthalte. Im Lichtbogen werde die latente Wärme frei, sodass der Kohlenstoff durch den elektrischen Strom in metallischer Form fortgeführt werde. Die Gaskohle sei dementsprechend eine latente Wärme enthaltende allotrope Modification eines hypothetischen metallischen Kohlenstoffs.

Diese Annahme findet durch die vorliegende Arbeit eine Bestätigung. Nach ihr muss nämlich der *amorphe* Kohlenstoff jene allotrope Modification sein, der die grössere latente Wärme besitzt.

Nun maassen Berthelot und Petit[2]) mittels der calorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs in den drei bekannten Modificationen und fanden für amorphen Kohlenstoff 97,7 und für Graphit 94,8 Cal. Demnach würden also beim Uebergange von amorphem Kohlenstoff in Graphit 2,9 Cal. entwickelt werden.

Einer weiteren Prüfung könnte die Anschauung von Siemens durch eine Untersuchung der specifischen Wärmen unterworfen werden; ist sie richtig, dann müsste Graphit eine geringere Abweichung vom Dulong-Petit'schen Gesetze zeigen, als amorpher Kohlenstoff bei einer und derselben niedrigen Temperatur.

Zum Schlusse soll noch kurz eines Versuches Erwähnung

---

1) W. v. Siemens, Wied. Ann. **10.** p. 572. 1880.

2) Berthelot u. Petit, Compt. rend. **108.** p. 1144. 1889.

geschehen, der mit einer *Lichtkohle* ausgeführt wurde. Das specifische Gewicht des Kohlenpulvers betrug 1,80. Muraoka fand für verschiedene Sorten von künstlicher Kohle, die für elektrisches Licht bestimmt waren, 1,55—2,37. Der Widerstand der Kohlensäule schwankte bei Zimmertemperatur zwischen 0,311 und 0,320, woraus sich die entsprechenden specifischen Widerstände zu 62,5 und 64,3 Ω ergeben. Für die festen Kohlen giebt Muraoka Werte an, die zwischen 39,1 und 55,1 gelegen sind. Die Veränderlichkeit des Widerstandes mit der Temperatur war innerhalb des Intervalles von ungefähr 90° C. so gering, dass ich nicht in der Lage bin, sie ziffermässig auszudrücken. Doch hatte der Widerstand stets die Tendenz, in der Kältemischung *abzunehmen.* Da ich Verdacht schöpfte, dass die Kohle durch fremde Beimischung verunreinigt sei, prüfte ich nach beendeten Messungen das Pulver mit Rhodankalium auf Eisen und fand, dass es mehr als bloss Spuren davon enthielt. Immerhin geht aus dem Versuche hervor, dass die untersuchte Lichtkohle in ihrem Verhalten zur Stromleitung dem Graphit ungleich näher steht als dem amorphen Kohlenstoff.

Göttingen, Physikal.-chem. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 24. Juni 1900.)

---

2. *Widerstand des Wismuts im veränderlichen magnetischen Felde; von W. Eichhorn.*

Die Thatsache der Veränderlichkeit des Wismutwiderstandes mit der magnetischen Feldstärke legt die Frage nahe, ob im schnell veränderlichen magnetischen Felde die Widerstandsänderung parallel mit der Aenderung der Feldstärke geht, oder ob etwa der Widerstand bei schnell wachsendem Magnetismus hinter der eigentlich zu erwartenden Grösse zurückbleibt, also eine zeitliche Hysteresis zeigt. Diese Frage ist, abgesehen von ihrem theoretischen Interesse, insofern von Bedeutung für die Praxis, als die Wismutspirale in der bekannten Anordnung von Hartmann & Braun zur Bestimmung der magnetischen Feldstärke dient und es sich darum handelt, ob der Apparat bei schnell ansteigenden oder abfallenden Feldern in dem Augenblick der Beobachtung den der Feldstärke entsprechenden Widerstand wirklich annimmt, dahinter zurückbleibt oder in gewissen Fällen darüber hinausgeht, d. h. also, ob die Wismutspirale ein geeignetes und einwurfsfreies Mittel ist, *Momentanwerte* eines veränderlichen magnetischen Feldes zu bestimmen.

Die Frage wurde untersucht mit Hülfe einer Wheatstone'schen Brücke, deren einer Zweig die Wismutspirale bildete. Die veränderlichen Zweige wurden durch eine Brücke in der Anordnung von Kohlrausch gebildet, deren Trommel in 1000 Teile geteilt war. Die Empfindlichkeit war so gross, dass es noch auf Zehntel dieser Teile ankam. Der Vergleichswiderstand betrug 50 Ω. Als Element diente ein Trockenelement, welches bei 400 Ω Vorschaltwiderstand einen Messstrom von 0,002 Amp. lieferte, als Galvanometer wurde ein Thomson'sches Zweinadelinstrument von Carpentier benutzt, dessen Empfindlichkeit durch Astasirung stark erhöht war.

Es kam nun darauf an, den Widerstand der Wismutspirale *ruhend* zu vergleichen, d. h. wenn sie an einer be-

stimmten Stelle des Feldes eines Elektromagneten *festgestellt* war und *bewegt an derselben Stelle des Feldes*, d. h. wenn sie *schnell* durch das Feld *hindurchgeführt* wurde.

Zu diesem Zwecke lief eine auf einer Axe *A* (Figg. 1—4) angebrachte Hartgummischeibe *S* zwischen den etwa 3,8 mm voneinander abstehenden Polschuhen eines Elektromagneten *M* (Figg. 1, 4, 6), dessen Eisenkern 19,3 cm lang und 3,5 cm dick war, während die äusseren Ränder der Schenkel 10,7 cm voneinander abstanden. Es war nur der eine der Schenkel mit Kupferdraht umwickelt. Es ergab sich bei einer Speisung der Spule

mit 4 Amp. eine Feldstärke von 11550,
„ 2 „ „ „ „ 7200.

Eine grosse Zahl von Kraftlinien ging bei rechteckig geformten Polschuhen seitwärts vom Spalt durch die Luft. Um

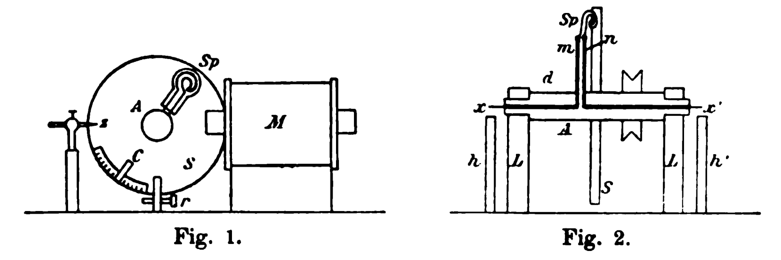


Fig. 1. Fig. 2.

die Kraftlinien also mehr zu concentriren, wurden die Polschuhe abgeschrägt, sodass ihre einander gegenüberstehenden Flächen noch 2,25 qcm betrugen. Trotzdem bestand in einer Entfernung von etwa $^1/_2$ cm seitwärts vom Spalte immer noch eine Feldstärke von etwa $^1/_3$ der Feldstärke in der Mitte des Feldes. Der Elektromagnet hielt den Strom einige Zeit ohne merkbare Erwärmung der Polschuhe aus. Bei längeren Beobachtungsreihen trat indessen eine ziemlich starke Temperaturerhöhung ein.

Am Rande der Scheibe *S* war die Wismutspirale *Sp* in einer kreisrunden Vertiefung eingelassen (Figg. 1—4). Um nun auch während der Drehung eine dauernde Stromleitung durch die Spirale hindurch zu ermöglichen, war folgende Einrichtung getroffen: Die Kupferenden *m*, *n* der beiden Drähte der Spirale (Fig. 2) führten isolirt zur Axe *A* und innerhalb derselben mittels isolirten Drahtes *d* nach den beiden Enden

der Axe, wo ihre blanken Endstücke x, x' frei über die Lager L hinausragten. An die freien Enden des Drahtes wurden nun von seitwärts her Messingstückchen a (Fig. 3) geschoben, die auf den Haltern h, h' in geeigneter Höhe mittels der Schraube S und des Hartgummiplättchens p isolirt festgeschraubt werden konnten und zur Aufnahme der Drahtenden eine seitliche Bohrung von etwa $1\,{}^1/_2$ mm Weite hatten, in welche ein Quecksilbertröpfchen t gebracht war. In dieses Quecksilbertröpfchen tauchte das Drahtende x ein und vermittelte so beim Drehen auf eine äusserst bequeme und sichere Weise den Contact der Spirale mit den übrigen Teilen der Brücke. Der Quecksilbertropfen floss an dem Drahtende nicht weiter entlang, als dasselbe blank war. Lack hinderte das Weiterfliessen. Der

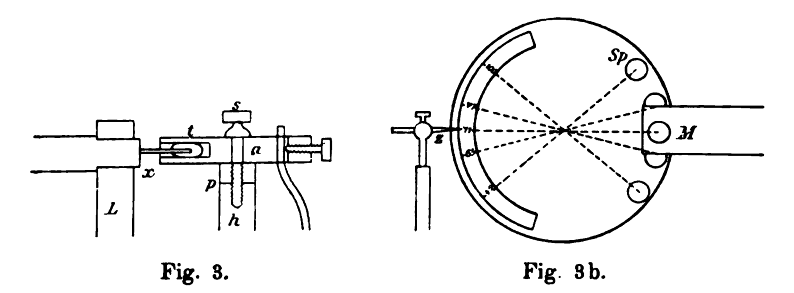


Fig. 3. Fig. 3b.

Sicherheit halber konnte aber auch noch ein passend abgedrehtes Hartgummistöpselchen auf die Büchse gesetzt werden, wodurch man auch bei stärkeren Erschütterungen vor Contactstörungen ganz sicher war.

Die beschriebene Einrichtung erscheint als ein sehr geeignetes Mittel, um die Teile einer gedrehten Axe mit ruhenden Leitungen dauernd in leitender Verbindung zu halten.

Die Scheibe S konnte in jeder beliebigen Lage mit Hülfe einer Klemmschraube r (Figg. 1, 6) festgestellt werden, sodass man die Spirale an eine jede gewünschte Stelle des Feldes bringen konnte. Um diese einzelnen Stellen des Feldes genau zu definiren, war gegenüber der Spirale eine Teilung angebracht in Einheiten, die von 0 bis 150 gezählt wurden. Befand sich die Spirale in der Nähe der Polschuhe, so ergaben sich am Zeiger Zahlen zwischen 59 und 83, wie folgende Tab. 1 und Fig. 3b zeigt.

Tabelle 1.

Haupt-stellung		Zahl am Zeiger
1	Das Feld beginnt zu wirken	100
2	*Sp* halb im Feld	77
3	*Sp* in der Mitte des Feldes	71
4	*Sp* zur Hälfte ausserhalb	65,5
5	Das Feld hört auf zu wirken	42

Mit Hülfe eines Zeigers konnte ein und dieselbe Stelle des Feldes mit hinreichender Genauigkeit eingestellt werden, so nämlich, dass die Widerstände der Spirale bei mehreren aufeinander folgenden Einstellungen für dieselbe Stelle sich als gleich ergaben. Folgende Zahlen zeigen, inwieweit dies erreicht wurde.

Einstellung	Zahl am Zeiger	Brückenstellung bei Null im Galvanometer
1	65,5	484,1
2	65,5	484,1
3	65,5	484,0

Daraus geht hervor, dass jede Stelle des Feldes hinsichtlich ihres Widerstandes genügend genau definirt und hinreichend sicher wieder aufgefunden werden konnte.

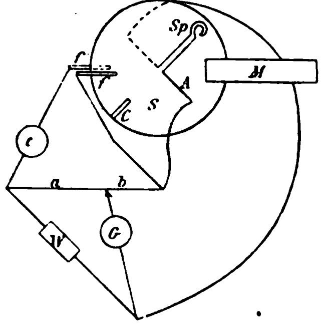


Fig. 4.

Ferner war auf der Scheibe *S* ein metallisches Plättchen *C* Figg. 1, 4) eingelassen und die Scheibe lief zwischen zwei metallischen Federn *ff'* (Fig. 4), welche die Pole des Messstromes bildeten. Jedesmal, wenn *C* durch *ff'* hindurch war, wurde der Messstrom geschlossen. Die Federn *ff'* waren der Höhe nach verstellbar.

Das Princip der Versuche war nun folgendes: Die Spirale wurde mit Hülfe der Teilung und des Zeigers auf eine bestimmte Stelle des Feldes eingestellt und dann die Federn *f*

so verschoben, dass sie C berührten, dass also der Messstrom des Trockenelementes e geschlossen war. Alsdann liess sich der Widerstand der Spirale *ruhend* für diese bestimmte Feldstelle bestimmen, wie aus der schematischen Darstellung der (ursprünglichen) Versuchsanordnung in Fig. 4 hervorgeht. Es ergab sich auf der Brücke ein bestimmtes Verhältnis $b : a$ für Stromlosigkeit im Galvanometer (Galvanometer 0), daraus Widerstand und Feldstärke. Jetzt wurde die Scheibe schnell gedreht. Hierbei fand der Schluss des Messstromes jedesmal dann statt, wenn die Spirale wieder an derselben Stelle des Feldes eintraf. Es handelte sich nun darum, zu bestimmen, ob der Widerstand der bewegten Spirale gegen den der ruhenden sich geändert hatte oder nicht.

Die Versuche zeigten, dass der Messstrom des Trockenelementes nicht stark genug war, um bei schneller Drehung der Scheibe und den dadurch herbeigeführten kurzen Stromschlüssen einen deutlichen Galvanometerausschlag herbeizuführen. Es kam also darauf an, bei der Drehung einen stärkeren Strom zu verwenden, der durch die Unterbrechungen genügend abgeschwächt wurde. Dieser starke Messstrom war aber wegen seiner Stärke für die Messung in Ruhe nicht verwendbar. Es mussten also beide Messungen (in Ruhe und in Bewegung) mit sehr verschieden starken Strömen ausgeführt werden. Dabei entstand die Frage, ob die Messungen mit diesen verschiedenen Strömen übereinstimmen würden. Da nun jeder Strom für sich nur zu *einem* Zwecke (Ruhe oder Bewegung) verwendbar war, so musste eine Einrichtung getroffen werden, den einen der Messströme zu *beiden* Messungen verwendbar zu machen, um so die Brauchbarkeit der Resultate festzustellen. Natürlich musste das der *starke* Messstrom sein und es musste ermöglicht werden, mit diesem den Widerstand der *ruhenden* Spirale zu messen.

Zu diesem Zwecke wurde die cylindrische Axe A (Fig. 5), welche auf den Lagern L ruhte, $^1/_2$ cm weit durchbohrt und auf dieselbe eine Scheibe K *fest* aufgesetzt, während die Scheibe S auf einer Hülse $h\,\ddot{u}$ angebracht wurde, die genau auf das Ende von A passte, sodass S für sich auf A frei drehbar war, also entweder mit Hülfe der Klemmschraube r im Felde festgestellt (sodass K mit der Axe allein rotirte) oder aber durch die

Schraube q auf der Axe festgeklemmt werden konnte (sodass K und S *beide* und zwar in einer beliebigen Stellung gegeneinander rotirten). Auf der Hülse von S sass eine Kapsel k mit einer Hartgummischeibe in der Mitte, durch deren Oeffnung der eine Zweig der Spirale isolirt nach aussen geführt war bis zu dem blanken Drahtende x. Ebenso führte der andere Zweig der Spirale isolirt nach x'. So lagen die Zuleitungen der Spirale ruhig, wenn A mit K für sich allein rotirte, S aber stillstand, oder rotirten mit, wenn S auf A festgeklemmt wurde, wobei der Contact von x und x' nach aussen auf die oben angegebene Weise stets gewahrt blieb. Die Scheibe S trug ferner die Teilung gegenüber dem Zeiger z (Fig. 6). Das Contactplättchen C dagegen wurde auf der zweiten Scheibe K angebracht, welche zwischen den Contactfedern f lief. Die Scheibe K trug eine Marke o gegenüber dem Zeiger y, die so angebracht war, dass die Einstellung der Marke Contact von C mit f hervorbrachte.

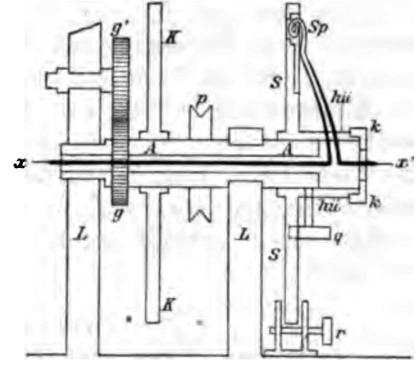


Fig. 5.

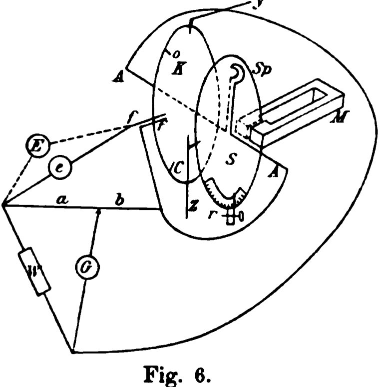


Fig. 6.

Diese definitive Anordnung des Apparates in Verbindung mit der aus Fig. 6 ersichtlichen Versuchsanordnung hatte folgende Vorteile:

1. Man konnte den *Widerstand der Spirale ruhend im Feld* auf *doppelte Weise bestimmen, entweder* mit constantem, *schwachem* Strom, indem man K auf Contact, S auf eine bestimmte Stelle

des Feldes einstellte und den Strom von *e* schloss (so ergab sich der Widerstand für die gewählte Stelle des Feldes), ***oder*** mit ***starkem***, unterbrochenem Strom, indem man *S* durch die Schraube *r* an der gewählten Stelle des Feldes fest hielt, *K* rotiren liess und das viel stärkere Element *E* einschaltete. Jedesmal beim Durchgang von *C* zwischen *ff* ergab sich ein Stromstoss, der im Verhältnis der Breite von *C* zum Umfange von *K* abgeschwächt war und bei schneller Drehung einen ziemlich constanten Strom lieferte, auf den das Galvanometer meist sehr sicher reagirte, da der starke Messstrom durch die Unterbrechungen etwa auf die Höhe des constanten Messstromes von *e* reducirt wurde, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 2.

Unterbrechungen	Resultirende Stromstärke des unterbrochenen Stromes bei der Spannung	
	10 Volt	30 Volt
< 1 pro Sec.	ca. 0,012 Amp.	— Amp.
1 „ „	—	—
2 „ „	0,002 „	0,01 „
3 „ „	0,002 „	—
4 „ „	0,001 „	0,003 „
300 pro Min.	—	0,0025 „
400 „ „	—	0,002 „
500 „ „	—	0,002 „
900 „ „	—	0,002 „

Die Messungen mit dem unterbrochenen Strom konnten zur äussersten Empfindlichkeit gesteigert werden, sodass schon für eine Aenderung der Trommelstellung um $^1/_{10}$ Trommelteil der Ausschlag des Galvanometers sich umkehrte.

2. Es konnte gezeigt werden, dass die Messungen mit *constantem und unterbrochenem Strom übereinstimmten*, was bei der im Stromkreise des Messstromes herrschenden hohen Stromstärke und der infolge dessen jedesmal beim Stromschluss auftretenden Joule'schen Wärme nicht ohne weiteres vorauszusetzen war. Folgende Versuchsresultate beweisen, dass die

Messungen mit unterbrochenem Strom zuverlässig waren und mit den Messungen bei constantem Messstrom vollkommen übereinstimmten.

Tabelle 3.

Beide Scheiben in Ruhe. Const. Strom	Unterbrecherscheibe gedreht. Spirale fest. Unterbrochener Strom		Beide Scheiben in Ruhe. Const. Strom
	500 Umdr. pro Min.	1000 Umdr. pro Min.	
415,7	415,8	415,7	415,6
416,6	416,5	416,5	416,5
415,6	415,6	415,6	415,6

Die Zahlen in den 4 Columnen geben denjenigen Teil der Trommel an, auf welchen die Brücke eingestellt werden musste, um im Galvanometerzweige Stromlosigkeit zu erzeugen. Man sieht, dass diese Einstellungen fast völlig übereinstimmen, gleichgültig, ob die Messung mit dem *constanten, schwachen* Strom des Trockenelementes, oder mit dem *starken, unterbrochenen* Strom der 20 Volt-Batterie, oder endlich (zur Controle) wieder mit dem constanten Strom ausgeführt wurden. Die geringen Abweichungen der 3 Zahlen der ersten Columne erklären sich durch Temperaturdifferenzen an den verschiedenen Beobachtungstagen, durch die sich der Widerstand der Spirale ein wenig änderte.

3. Mit diesem starken Messstrom konnte nun auch der *Widerstand der bewegten Spirale* für eine bestimmte des Feldes bestimmt werden, indem man S mittels r in der unter 1. angegebenen Stellung feststellte, beide Scheiben rotiren liess, und das starke Element E einschaltete, wodurch der Messstrom jedesmal geschlossen wurde, wenn Sp durch die festgesetzte Stelle des Feldes ging. Es war zu schliessen, dass auch das Ergebnis dieser Messung entsprechend einer Messung mit constantem Strom ausfallen würde.

Bei den Versuchen selbst waren nun eine Reihe von Schwierigkeiten im einzelnen zu beseitigen. Die Spirale erzeugte bei ihrem Durchgange durch das Feld zwei entgegengesetzt gleiche Inductionsströme, die, auch bei schneller Rotation, ein Zucken der Galvanometernadel hervorbrachten,

welches die Sicherheit der Messung beeinträchtigte. Es mussten also diese Inductionsstösse durch eine eingeschaltete Compensationsschleife aufgehoben werden, welche gleich grosse, aber entgegengesetzte Inductionsstösse lieferte. Zu diesem Zwecke war an einem Schlitten von Hartgummi w (Figg. 7 u. 8), der radial auf der Scheibe S lag, eine Kupferdrahtschleife k befestigt, sodass sie parallel zur Spirale und dicht auf derselben verschoben werden konnte und zugleich mit ihr durch das Feld ging. Der Schlitten lief zwischen 2 Messingschienen s, s', deren eine mit dem Drahtende x der Axe verbunden war. Auf s lag ein Federcontact, der die Verbindung mit dem einen Ende der Compensationsschleife herbeiführte. Das andere Ende der Schleife berührte mit einer Feder die Schiene s'. Von da führte eine Verbindung nach dem einen Kupferende $k\,u$ der Spirale, sodass der Strom durch die Spirale und das andere Kupferende $k\,u'$ nach x' ging. So war die Compensationsschleife in Serie eingeschaltet. Der Schlitten mit der Schleife konnte mit Hülfe einer Mikrometerschraube m verschoben werden, wobei die Federcontacte stets s und s' berührten.

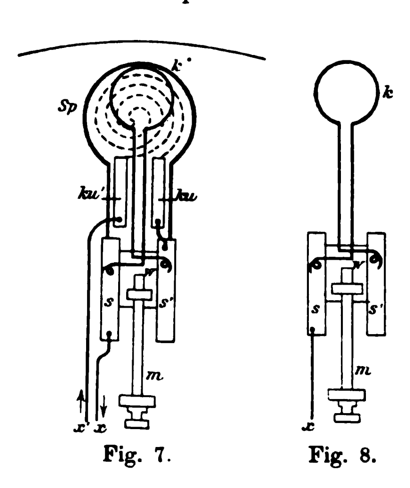


Fig. 7. Fig. 8.

Je nachdem die Compensationsschleife weiter nach dem äusseren Rande der Scheibe S oder nach innen zu geschraubt wurde, ging ein grösserer oder geringerer Teil der Schleife mit der Spirale zugleich durch das Feld, um so grösser oder geringer war also auch die Compensation.

Durch Verstellen der Schleife musste für jede Stelle des Feldes besonders eine Compensation herbeigeführt werden. Die Compensation war unabhängig von der Umdrehungszahl und gelang stets vollkommen.

Weiter stellte sich bei länger dauernden Versuchen eine Einwirkung der Erwärmung des Feldes auf die Bestimmung des Widerstandes heraus, die weiter unten besprochen werden wird.

Der Antrieb der Axe A mit den beiden Scheiben K und S erfolgte mit Hülfe eines Schwungrades, welches seitwärts von dem Apparat aufgestellt war, mit der Hand gedreht wurde und vermittelst einer endlosen Schnur seine Drehung der Riemenscheibe p (Fig. 5) auf der Axe A mitteilte. Zur Bestimmung der Umdrehungszahlen wurde bei geringerer Drehungsgeschwindigkeit der Secundenzähler benutzt, indem man die Bewegung so regelte, dass die verlangte Umdrehungszahl auf die Secunde kam, was ziemlich genau gelang. Bei grösserer Umdrehungsgeschwindigkeit wurde mit Hülfe einer geeigneten Vorrichtung an die Axe des Zahnrades g' (Fig. 5) der *Tourenzähler* seitlich angedrückt, der direct die Tourenzahl der Axe A abzulesen gestattete, da g' in Verbindung mit dem auf der Axe A sitzenden, ihm völlig gleichen Zahnrade g stand. Durch einige Uebung wurde es stets erreicht, dass der Zeiger des Tourenzählers auf die verlangte Zahl einspielte.

Die Tab. 4 enthält die Ergebnisse einer unter Berücksichtigung aller geschilderten Vorsichtsmaassregeln erhaltenen Beobachtungsreihe und zwar giebt sie, um ein Urteil über die bei der Messung erreichte Genauigkeit zu gestatten, unmittelbar die Ablesungen der Brückentrommel, wenn dieselbe so eingestellt war, dass das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigte.

Die Zahlen lehren zunächst, dass der Widerstand der Spirale, an einer bestimmten Stelle des Feldes *ruhend* festgestellt, nicht immer gleich ist dem Widerstand der schnell *bewegten* Spirale an derselben Stelle des Feldes, dass vielmehr der eine Widerstand den anderen bald erreicht, bald ihn übertrifft oder hinter ihm zurückbleibt. Um dieses Verhalten des Widerstandes aber zu präcisiren, bedarf es zunächst einer besonderen Besprechung der Werte für b. Wie aus der Tab. 4 ersichtlich ist, wurde bei jeder Beobachtung *zuerst* der Widerstand der Spirale an einer bestimmten Stelle des Feldes *ruhend* mit *constantem* Messstrom ermittelt, hierauf folgte der Widerstand der *gedrehten* Spirale an derselben Stelle mit *unterbrochenem* Messstrom, endlich wurde zur Controle die Widerstandsbestimmung der *ruhenden* Spirale an der betreffenden Stelle des Feldes mit *constantem* und *unterbrochenem* Strom wiederholt und *zum Schluss* endlich noch eine Widerstandsbestimmung mit *constantem* Strom angestellt. Hierbei zeigte

sich nun während der ersten zwei Drittel einer Beobachtungsreihe eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den Zahlen der ersten und vierten bis siebenten Columne, wie ja erwartet werden musste, da diese Zahlen *denselben Widerstand*, nur mit verschiedenen Mitteln und zu verschiedener Zeit bestimmt, angeben sollen.

Tabelle 4.

Spannung des unterbrochenen Messstromes 30 Volt. Stromstärke des Magnetisirungsstromes 2 Amp.

Scheiben K u. S	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	S fest, K gedreht		beide ruhend
Messstrom	constant	unterbrochen		constant	unterbrochen		constant
Umdrehungen	0	500	1000	0	500	1000	0
Stelle des Feldes	b	b	b	b	b	b	b
Spirale ausserhalb	415,4	415,8	415,7	—	415,8	415,7	415,6
82	430,0	426,1	426,5	429,2	429,6	429,6	429,6
77	473,0	464,0	465,9	472,7	472,8	472,8	472,2
76	480,7	474,0	474,6	479,6	479,7	479,7	479,7
75	483,9	480,8	482,2	485,0	489,3	489,3	484,3
74	486,0	483,2	483,9	485,9	485,9	485,9	486,0
73	486,7	486,3	486,6	486,9	486,9	486,9	486,9
70	486,5	486,7	486,7	486,2	486,2	486,1	486,2
69	485	486,1	486,1	485,0	485,1	485,1	485,3
68	482,3	484,2	484,1	482,1	482,7	482,8	482,8
67	479,6	483,5	483,2	479,2	479,6	479,6	479,6
63	451,6	453,7	453,7	—	452,8	452,8	452,7
60	432,3	433,0	432,0	429,9	431,3	432,0	432,0
55	422,6	420,2	420,2	421,3	423,0	423,7	423,7
50	419,4	418,0	418,0	419,4	—	—	—
Spirale ausserhalb	416,5	416,5	416,5	416,5	416,5	416,5	416,5

Während des letzten Drittels der Beobachtungen aber, etwa von der Stelle 67 an, ergaben die Controlbestimmungen in Columne 4 zunächst einen geringeren Wert als in Columne 1, um dann in Columne 5 bis 7 nach und nach anzusteigen und in manchen Fällen sogar über Columne 1 hinauszugehen. Aehnliches zeigte sich bei allen längeren Beobachtungsreihen, die ohne Unterbrechung durchgeführt wurden, und es fragt

sich daher, ob diese Schwankungen der Werte für *b*, wo dieselben übereinstimmen sollten, nicht etwa geeignet erscheinen, die aus dem Beobachtungsmaterial zu ziehenden Schlüsse als unsicher hinzustellen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die erwähnten Schwankungen eine Folge der bei länger dauerndem Betriebe des Elektromagneten auftretenden Erwärmung sind. Dieselbe bewirkt eine Temperaturerhöhung der Spirale und dadurch eine Vergrösserung des Widerstandes, welche bei der Rotation wieder aufgehoben wird, da die Spirale dann während des grössten Teiles ihrer Bewegung nur von der gleichmässig temperirten Luft beeinflusst wird. Während der Rotation tritt also eine Abkühlung auf normale Temperatur ein und erst, wenn die Spirale sich bei den folgenden Controlbestimmungen dauernd im Feld befindet, steigt der Widerstand wieder. Daraus folgt, dass, sobald die Erwärmung wirksam zu werden anfängt, der Widerstand der ruhenden Spirale zu hoch ausfallen wird, da bei längerem Verweilen der Spirale an einer bestimmten Stelle des Feldes zu der magnetischen auch noch eine thermische Beeinflussung tritt. Damit stimmt überein, dass der Widerstand der Spirale sich unveränderlich zeigt, wenn die Widerstandsbestimmung in gehöriger Entfernung vom Felde erfolgt (vgl. Tab. 4 erste und letzte Reihe). Auch der Umstand, dass der Widerstand der Spirale am Schlusse einer Beobachtungsreihe meist etwas höher ist als am Anfang, ist auf Temperatureinflüsse, nämlich auf Schwankungen der Zimmerwärme, zurückzuführen.

Danach ist der Widerstand der *ruhenden* Spirale jedesmal dann als zu *hoch* anzusehen, wenn er sich nach der Rotation niedriger ergiebt als vorher, d. h. bei den letzten Beobachtungen einer Reihe, die jenseits der Mitte des Feldes liegen. Anders bei den Widerstandsbestimmungen der *bewegten Spirale*. Hier kann die höhere Temperatur des Spaltes immer nur einen Augenblick wirken und die Spirale wird auf ihrem weiteren Wege durch die Luft ihre Normaltemperatur behalten. Also sind die Widerstände der rotirenden Spirale einwurfsfrei, wie auch aus folgenden Zahlen hervorgeht, die bei *stärkster Erwärmung* des Feldes und einer Umdrehungszahl 1000 pro Minute gewonnen wurden.

Dauer der Drehung	Einstellung der Brücke für Galvanometer 0	
	Stelle 77	Stelle 71
1 Min.	494,9	511,5
2 „	494,5	511,6
3 „	494,2	511,8
4 „	494,2	511,8
5 „	494,2	—

Die Schwankung in Columne 2 macht auf den Widerstand 0,6 Proc., auf die Feldstärke 0,4 Proc. Der Widerstand der *rotirenden Spirale* ergiebt sich also auch bei starker Wärmewirkung, von kleinen Schwankungen abgesehen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen, als *constant* für dieselbe Stelle des Feldes, d. h. die Widerstandsbestimmungen für die *bewegte Spirale* sind als *sicher* anzusehen.

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich nun folgendes.

1. Wenn *vor* der Mitte des Feldes sich ein Unterschied zwischen dem Widerstand der ruhenden und der bewegten Spirale für dieselbe Stelle zeigt, so ist diese Differenz für eine vorhandene *Verschiedenheit dieser Widerstände* wirklich *beweisend*, da beide Widerstände, abgesehen vom Einfluss kleiner Beobachtungsfehler, einwurfsfrei sind.

2. Wenn sich *hinter* der Mitte der Widerstand der bewegten Spirale grösser ergiebt, als der Widerstand der ruhenden, so ist diese Differenz *erst recht beweisend* für eine wirkliche Verschiedenheit der beiden Widerstände, da der *Widerstand der bewegten* Spirale, wie nachgewiesen, *unbeeinflusst* von der Erwärmung des Feldes bleibt, während der Widerstand der Spirale *in Ruhe* sich zu *hoch* ergiebt. Der Unterschied der beiden in Betracht kommenden Widerstände würde noch grösser ausfallen, wenn der letztere Widerstand nicht durch die thermische Wirkung des Feldes erhöht würde. Allerdings lässt sich nicht leugnen, dass den Zahlen der Tab. 4 infolge der thermischen Nebenwirkung eine gewisse Unsicherheit anhaftet, soweit das letzte Drittel der Beobachtungen in Betracht kommt.

Um die schädliche Nebenwirkung der Temperatursteigerung des Feldes möglichst zu eliminiren, wurden noch Beobachtungsreihen angestellt, bei welchen die Bestimmungen nur

an wenigen Hauptstellen des Feldes vorgenommen wurden, sodass selbst am Ende der Untersuchungsreihe eine merkliche Erwärmung der Eisenkerne des Elektromagneten nicht nachweisbar war. Dabei ergaben sich die in der folgenden Tab. 5 niedergelegten Resultate.

Tabelle 5.

Magnetisirungsstrom 4 Amp.
Spannung des unterbrochenen Messstromes 80 Volt.

	1. Reihe				2. Reihe			
Scheiben	**beide ruhend**	**beide bewegt**		**beide ruhend**	**beide ruhend**	**beide bewegt**		**beide ruhend**
Messstrom	constant	unterbrochen		constant	constant	unterbrochen		constant
Umdrehungen	0	500	1000	0	0	500	1000	0
Stelle des Feldes	*b*	*b*	*b*	*b*	*b*	*b*	*b*	*b*
∞	411,0	—	410,9	411,0	409,3	409,8	409,3	409,5
77	495,1	493,2	492,5	494,4	494,8	493,0	492,8	494,8
71	512,7	512,9	513,0	512,0	510,3	511,0	511,1	510,2
65,5	485,7	590,3	591,0	485,9	483,0	487,1	487,3	483,0
59	425,8	425,3	425,1	425,9	424,2	424,8	424,8	424,2
∞	411,2	411,7	411,9	411,8	410,9	410,8	410,8	410,8

In dieser Tabelle stimmen die Einstellungen der Trommel für 0 im Galvanometer vor und nach der Rotation meist hinreichend überein; die daraus sich ergebenden Zahlen für die Widerstände und Feldstärken weichen nur um ca. 0,5 Proc. voneinander ab, beweisen also, dass von einer merklichen Wärmewirkung keine Rede sein kann. Um jedoch den in Richtung einer etwaigen Wärmeeinwirkung schwebenden Bedenken auch von einer anderen Seite näher zu treten, wurde noch folgender Versuch gemacht: Nachdem z. B. an der Stelle 77 des Feldes (d. h. *vor* der Mitte) der Widerstand ruhend und bei Rotation rechts herum bestimmt und der Controlversuch in der Ruhelage wiederholt war, wurde die Drehungsrichtung umgekehrt. Die Wirkung dieser Umkehrung war so, als wenn man von der um ca. 6 Scalenteile *vor* der Mitte des Feldes gelegenen Stelle *unmittelbar* auf eine ebensoviel *hinter* der Mitte liegende Stelle (also etwa 65,5) übergegangen wäre. Ebenso wurde nach Untersuchung einer Stelle *hinter* der Mitte (65,5 bei rechts-

läufiger Rotation) durch Umkehrung der Drehrichtung auf die entsprechende Stelle vor der Mitte (77) übergegangen. Hierbei war das Auftreten eines Wärmefehlers bei den Versuchen im letzten Drittel des Feldes, der durch Erwärmung des Feldes herbeigeführt worden wäre, ganz ausgeschlossen, da der Magnet ganz kühl blieb, sodass die im Folgenden mitgeteilten Zahlen sehr sicher auf das Verhalten des Widerstandes vor und hinter der Mitte des Feldes schliessen lassen.

Tabelle 6.

Magnetisirungsstrom 2 Amp. Messstrom 30 Volt.

Scheiben	beide ruhend	beide bewegt		beide ruhend
Messstrom	constant	unterbrochen		constant
Umdrehungen	0	500	1000	0
		Stelle 65,5		
	b	*b*	*b*	*b*
Drehung rechts	470,9 470,1	475,1	474,9	470,7
„ links	470,1 469,9	465,9	465,9	469,0
		Stelle 77		
„ rechts	470,4 471,0	465,3	466,0	470,2
„ links	471,3	475,0	475,0	471,6

Aehnliche Versuche, wie die in Tab. 4 bis 6 dargestellten, wurden nun in mehrfacher Wiederholung angestellt. Sie ergeben im wesentlichen übereinstimmende Resultate. Um einen Ueberblick über den Verlauf des scheinbaren Widerstandes und der scheinbaren Feldstärke an den verschiedenen Stellen des Feldes zu geben, sind in den folgenden Tab. 7 bis 9 die aus den Tab. 4, 5, 6 berechneten Zahlen zusammengestellt. Die Zahlen für den Widerstand der Spirale ergeben sich, wenn man berücksichtigt, dass der Vergleichswiderstand 50 Ω betrug und dass die Brückentrommel 1000 Teile umfasste. Die auftretende Widerstandsänderung, in Procenten des ursprünglichen Widerstandes ausgedrückt, liess mit Hülfe einer der Spirale beigegebenen Curve die zugehörigen Feldstärken unmittelbar ablesen.. Die Figuren 9 und 10 sind nach den Tab. 7 und 8a gezeichnet.

Tabelle 7.

Spannung des unterbrochenen Messstromes 30 Volt. Stromstärke des Magnetisirungsstromes 2 Amp.

		Widerstand der Spirale							Feldstärke							Unterschied der wahren und scheinbaren Feldstärke in % ca.
	Scheib. K u. S	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	K gedreht, S fest		beide ruhend	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	K gedreht S fest		beide ruhend	
	Messstrom	const.	unterbrochen		const.	nnterbrochen		const.	const.	unterbrochen		const.	unterbrochen		const.	
	Umdrehungen	0	500	1000	0	500	1000	0	0	500	1000	0	500	1000	0	
	Ganz ausserh.	35,53	35,59	35,48	—	35,59	35,48	35,56	—	—	—	—	—	—	—	0
Stelle des Feldes	82	37,72	37,12	37,18	37,60	37,66	37,66	37,66	2500	2075	2125	2400	2425	2425	2425	+ 14
	77	44,88	43,28	43,61	44,83	44,83	44,84	44,74	6475	5700	5900	6475	6475	6475	6425	+ 12
	76	46,28	45,06	45,18	46,08	46,08	46,10	46,10	7175	6575	6625	7075	7075	7075	7075	+ 7
	75	46,88	46,30	46,38	—	46,96	46,96	46,96	7550	7225	7250	—	7550	7550	7550	+ 4
	74	47,28	46,74	46,88	47,26	47,26	47,26	47,26	7725	7425	7525	7725	7725	7725	7725	+ 3
	73	47,42	47,33	47,39	47,45	47,45	47,45	47,45	7775	7725	7775	7775	7750	7750	7750	− 0,3
	70	47,38	47,41	47,41	47,32	47,32	47,32	47,32	7775	7775	7775	7775	7775	7775	7775	0
	69	47,09	47,30	47,30	47,09	47,11	47,11	47,15	7600	7725	7725	7600	7625	7625	7625	− 2
	60	46,58	46,94	46,92	46,55	46,66	46,67	46,67	7350	7525	7525	7325	7400	7400	7400	− 3
	67	46,08	46,81	46,74	46,01	46,08	46,08	46,08	7100	7575	7425	7075	7100	7100	7100	− 4
	63	41,17	41,52	41,52	—	41,38	41,38	41,16	4550	4725	4725	—	4650	4650	4650	− 4
	60	38,04	38,18	38,03	37,71	37,92	38,03	38,03	2750	2775	2750	2475	2600	2750	2750	
	55	36,61	36,24	36,24	36,40	36,65	36,76	36,76	1650	1225	1225	1600	1700	1775	1775	
	50	36,10	35,91	35,97	36,10	36,10	36,10	36,10	1125	900	925	1125	1125	1125	1125	
	Ganz ausserh.	35,69	35,19	35,69	35,69	35,69	35,69	35,69	400	—	400	400	400	400	400	

Tabelle 8a.

Magnetisirungsstrom 4 Amp. Messstrom 30 Volt.

	Widerstand				Feldstärke				Aenderung der Feldstärke in Proc. ca.
Scheiben *K* und *S*	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	
Messstrom	constant	unterbrochen		constant	constant	unterbrochen		constant	
Umdrehungen	0	500	1000	0	0	500	1000	0	
Spirale ausserhalb	34,89	—	34,88	34,89	—	—	—	—	—
77	49,03	48,66	48,52	48,89	9050	8875	8725	8925	+ 2,0
71	52,61	52,65	52,67	52,46	10875	10875	10875	10775	+ 0,5
65,5	47,22	48,10	48,23	47,26	8125	8425	8575	8125	— 4,6
59	37,08	37,01	36,98	37,09	2525	2500	2500	2525	+ 1,0
ausserhalb	34,92	34,99	35,01	35,00	—	—	—	—	—

Tabelle 8b.

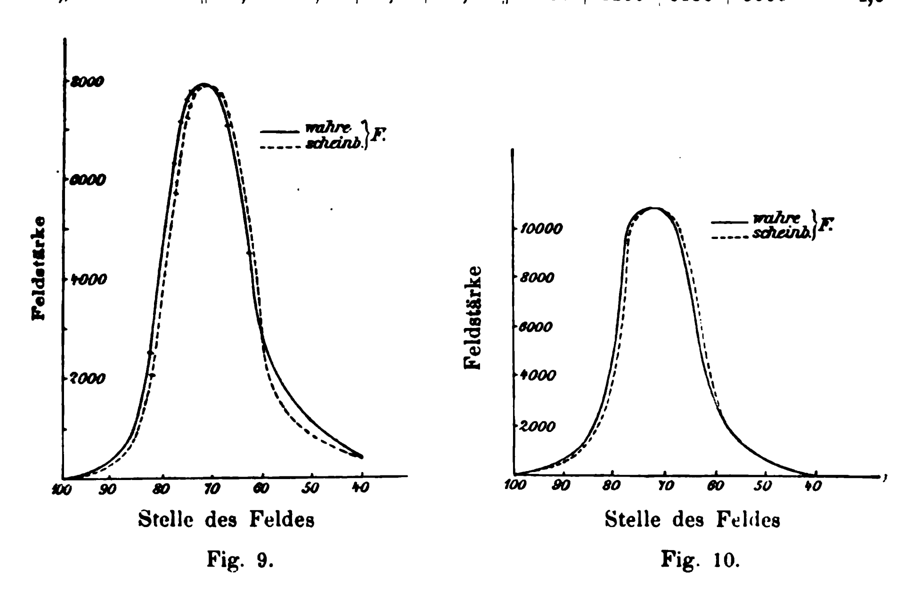
Magnetisirungsstrom 4 Amp. Messstrom 30 Volt.

	Widerstand				Feldstärke				Aenderung der Feldstärke in Proc. ca.
Scheiben *K* und *S*	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	
Messstrom	constant	unterbrochen		constant	constant	unterbrochen		constant	
Umdrehungen	0	500	1000	0	0	500	1000	0	
Spirale ausserhalb	34,66	34,66	34,66	34,68	—	—	—	—	—
77	48,97	48,62	48,58	48,97	9225	9025	9000	9225	+ 2,4
71	52,10	52,25	52,27	52,08	10775	10875	10875	10775	+ 0,9
65,5	46,71	47,49	47,53	46,71	7925	8475	8500	7925	— 6,2
59	36,91	36,93	36,93	36,91	2600	2600	2600	2600	0,0
ausserhalb	34,87	34,85	34,85	34,85	—	—	—	—	—

Tabelle 9.

Magnetisirungsstrom 2 Amp. Messstrom 30 Volt.

	Widerstand der Spirale				Feldstärke				Unterschied der wahren und scheinbaren Feldstärke in Proc. ca.
Scheiben	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	beide ruhend	beide gedreht		beide ruhend	
Messstrom	const.	unterbrochen		const.	const.	unterbrochen		const.	
Umdrehungen	0	500	1000	0	0	500	1000	0	
	Stelle 65,5				Stelle 65,5				
Drehung rechts	44,44	45,26	45,22	44,47	5800	6175	6175	5800	− 6,0
„ links	44,34	43,61	43,61	44,16	5750	5425	5424	5675	+ 5,0
	Stelle 77				Stelle 77				
„ rechts	44,47	43,51	46,63	44,38	5800	5350	5425	5750	+ 6,7
„ links	44,58	45,24	45,24	44,63	5850	6150	6150	5900	− 4,6



Stelle des Feldes

Fig. 9.

Stelle des Feldes

Fig. 10.

Zu Tab. 7 (Fig. 9) ist Folgendes zu bemerken: Alle nach dem Schema Tab. 4 angestellten Beobachtungen ergaben etwa im letzten Drittel den scheinbaren Widerstand der Spirale niedriger als den wahren. Dies erklärt sich, wie

oben auseinandergesetzt, aus der Temperaturerhöhung der ruhenden Spirale im Feld. Zu Tab. 8a und 8b (Fig. 10) ist zu bemerken: In den Zahlen dieser Tabellen ist der Einfluss der Erwärmung des Feldes sehr gering. Die Unterschiede in den Einstellungen beweisen, dass die hierdurch und durch etwaige anderweitige Fehlerquellen des Beobachtungsverfahrens herbeigeführten Abweichungen nicht über 1 Proc. des Widerstandes hinausgehen. Die Beobachtungsstellen sind insofern etwas ungünstig gewählt, als sie zum Teil zu nahe an der Mitte des Feldes liegen, daher sich die Abweichungen des Widerstandes der ruhenden und der bewegten Spirale nicht in ihrem Maximum ergaben.

Unter Berücksichtigung des gesamten oben mitgeteilten Beobachtungsmateriales lässt sich nun folgendes als Resultat der bisherigen Untersuchung hinstellen. Es ergab sich:

I. eine *Verschiedenheit des Widerstandes der ruhenden und der bewegten Spirale* an den verschiedenen Stellen des Feldes, nämlich

1. *Vor der Mitte* des Feldes blieb der Widerstand der bewegten hinter dem der ruhenden *zurück*.

2. *In der Mitte* des Feldes — oder etwas hinter derselben — waren beide Widerstände *gleich*.

3. *Hinter der Mitte* des Feldes war der Widerstand der bewegten Spirale *grösser* als der der ruhenden.

4. In noch grösserer Entfernung von der Mitte wurden beide Widerstände wieder gleich.

Die Abweichungen der aus den Widerständen berechneten Feldstärken gingen bis zu 14 Proc., sodass also die scheinbare Feldstärke grösser oder kleiner und nur gegen die Mitte des Feldes gleich der wahren sich ergab. Absolute Werte in dieser Hinsicht anzugeben war bisher wegen gewisser kleiner Schwankungen, die im Beobachtungsmaterial zu Tage traten, nicht möglich. Da auch auf rein mechanische Störungen (Torsion der Wellen, toter Gang etc.) Rücksicht genommen und etwaige Fehlerquellen (ob im Apparat oder im Wismut) nach mehreren Richtungen verfolgt wurden, ohne einen Einfluss in einem bestimmten Sinne feststellen zu können, so wären eigentlich quantitativ besser stimmende Werte zu erwarten

gewesen. Leider konnte der Verfasser die Versuche nach dieser Richtung nicht weiter ausdehnen, da er sie aus äusseren Gründen vorläufig abbrechen musste. Immerhin erschienen die Resultate in *qualitativer Hinsicht* so sicher, dass eine Veröffentlichung derselben gerechtfertigt erschien. Es würde also einer weiteren Untersuchung, die vielleicht ausser mit Hülfe einer Verfeinerung der gegenwärtigen Methode noch von einer ganz anderen Seite an das Problem heranzutreten hätte, vorbehalten sein, die noch vorhandenen Unsicherheiten aufzuklären. Jedenfalls geht die Unsicherheit der angegebenen Resultate auch jetzt nicht viel über 1 Proc. hinaus.

Die Erscheinung des *Nachhinkens* und *Vorauseilens* des Widerstandes legte die Frage nahe, ob die auftretende Differenz zwischen scheinbarem und wahrem Widerstand an einer gewissen Stelle des Feldes nicht von der Zeit abhinge, d. h. also, ob es von Einfluss sei, wenn die Spirale schneller oder langsamer in das Feld eingeführt würde oder umgekehrt, wenn das Feld schnell seine Intensität änderte. Das hätte sich darin zeigen müssen, dass sich eine Abhängigkeit jener Differenz von der Umdrehungszahl zu erkennen gegeben hätte, was aber bei 500 und 1000 Umdrehungen pro Minute nicht in ausgesprochenem Sinne der Fall war. Daher wurden noch eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen ganz geringe Rotationsgeschwindigkeiten (1—5 pro sec) benutzt wurden.

Tab. 10 giebt den Widerstand und die Feldstärke für eine Stelle von der Mitte des Feldes und hinter derselben. Sie zeigt deutlich

II. *eine Abhängigkeit der Differenz der Widerstände von der Umdrehungszahl*, nämlich

1. *Vor der Mitte* des Feldes nahm der Widerstand der bewegten Spirale gegen den der ruhenden an ein und derselben Stelle des Feldes bei *wachsender* Umdrehungszahl asymptotisch ab bis zu einem *Minimum.*

2. *Hinter der Mitte* des Feldes nahm der Widerstand der bewegten Spirale gegen den der ruhenden bei *wachsender Umdrehungszahl* asymptotisch zu bis zu einem *Maximum.*

Hieraus erklärt es sich, dass bei den früheren Beobachtungen, bei denen die Umdrehungszahlen 500 und 1000

pro Minute betrugen, eine Abhängigkeit des Widerstandes von der Umdrehungszahl nicht constatirt werden konnte, da eben das Minimum bez. Maximum bei diesen Zahlen schon erreicht war.

Tabelle 10.

Umdrehungen	Stelle 77		Stelle 65,5	
	Widerstand	Feldstärke	Widerstand	Feldstärke
0 pro Sec.	49,66	9125	46,88	8025
1 „ „	49,15	8825	47,47	8375
< 2 „ „	49,01	8825	47,53	8375
2 „ „	48,87	8725	47,87	8400
3 „ „	48,33	8450	48,01	8650
4 „ „	48,25	8350	48,01	8650
5 „ „	48,60	8350	48,23	8825

Die Bewegung der Spirale geschah nur zu dem Zwecke, um das Wismut möglichst schnell in Felder von wachsender Intensität zu versetzen. Es lässt sich also an der Hand der obigen Zahlen auch die Frage entscheiden, ob die Wismutspirale geeignet ist, die momentane Stärke eines magnetischen Feldes richtig anzugeben. Da die Einwirkung des Feldes auf die Spirale etwa von der Stelle 100 an merklich wurde, so bedeutete das so viel, als würde die Spirale in einer Zeit, welche sie zur Drehung von der Stelle 100 bis zur Stelle 77 bedurfte, in ein Feld von der momentanen Stärke 9125 versetzt, oder aber, als wüchse das Feld in eben dieser Zeit von 0 auf 9125 an. Es fragte sich, ob die Wismutspirale mit der Aenderung ihres Widerstandes der Aenderung der Feldstärke genügend schnell folgen konnte, um den der Feldstärke entsprechenden Wert zu erreichen. Aus Tab. 11 ergiebt sich nun, dass an einer gewissen Stelle des Feldes (77) von der wahren Feldstärke 9125 bei einer gewissen Umdrehungszahl der Scheibe pro Secunde (n), was einem Ansteigen des Feldes von 0 auf 9125 in einer bestimmten Zeit $t = (0{,}05 / n)$ sec entsprach, die scheinbare Feldstärke stets kleiner war als die wahre. Der Betrag ist in Procenten der wahren Feldstärke angegeben (p).

Tabelle 11.

n	t	scheinbare Feldstärke	p
0	∞	9125	0
1	0,05	8825	3,3
2	0,025	8725	4,4
3	0,016	8450	7,4
4	0,012	8350	8,4
5	0,010	8350	8,4

Diese und entsprechende Zahlen, welche bei Einstellung der Spirale auf einer hinter der Mitte gelegenen Stelle des Feldes gewonnen wurden, beweisen

1. dass der Widerstand des Wismut beim Uebergange von einem schwachen in ein starkes Feld hinter dem zu erwartenden *zurückbleibt*, bei wachsendem Felde also der Momentanwert der Feldstärke sich zu niedrig ergeben wird;

2. dass beim umgekehrten Gange der Widerstand über den zu erwartenden *hinausgeht*, die Feldstärke also zu hoch ausfällt;

3. dass der Betrag der Abweichung (bis zu einem gewissen Zeitminimum) von der Zeit abhängt, in welcher die Aenderung des Feldes vor sich geht. Dieses Zeitminimum ist bei 500 bez. 1000 Umdrehungen pro Minute schon überschritten.

Also folgt weiter, dass, wie bekannt, die Wismutspirale zur Bestimmung der Stärke *constanter* magnetischer Felder unter allen Umständen brauchbar ist (da ja das der Feldstärke entsprechende Maximum des Widerstandes stets erreicht wird), dass dagegen die Spirale zur Bestimmung von Momentanwerten in schnell wechselnden Feldern (mit Hülfe der Joubert'schen Phasenscheibe) nicht ohne weiteres verwandt werden kann.

Die mitgeteilten Erscheinungen lassen sich, falls in den Beobachtungsresultaten — von der geringen Einwirkung der Erwärmung des Feldes abgesehen — nicht bisher übersehene, etwa aus der Versuchsanordnung entspringende Fehlerquellen zu Tage treten sollten, am einfachsten durch die Annahme

erklären, dass das *Wismut* eine Art *viscose Hysteresis des Widerstandes* zeigt.

Am Schlusse dieser Abhandlung erfülle ich gern die Pflicht, Hrn. Prof. Th. des Coudres in Göttingen, dem ich die Idee zu der Arbeit verdanke, und der Göttinger Vereinigung für angewandte Physik, mit deren Mitteln die Untersuchung durchgeführt wurde, den besten Dank auszusprechen.

Frankfurt a. M., Sommer 1900.

(Eingegangen 24. Juni 1900.)

3. *Ueber die Bestimmung des metallischen Wärmeleitvermögens und über sein Verhältnis zur elektrischen Leitfähigkeit*[1]; *von E. Grüneisen.*

Die vorliegende Untersuchung wurde begonnen, um zur Beantwortung der dem augenblicklichen Interesse naheliegenden Frage nach der Beziehung zwischen Elektricitäts- und Wärmeleitvermögen von Metallen einen Beitrag zu liefern. Speciell sollte der Einfluss von Verunreinigungen der reinen Metalle auf das Verhältnis beider Leitvermögen studirt werden.

Es waren daher verschiedene Sorten desselben Metalles zu prüfen, die sich nur durch ihren verschiedenen Gehalt an fremden Beimengungen unterscheiden sollten. Die Bitte um geeignetes Material erfüllten in freundlichster Weise die Firmen: Fr. Krupp, Essen; Heddernheimer Kupferwerk, vormals J. A. Hesse Söhne; Basse & Selve, Altena. Es standen zur Verfügung: vier Eisenstäbe von bekannter Zusammensetzung[2], dreierlei Kupfer, von denen eins möglichst rein war, während die beiden anderen Zusätze von Arsen in sehr verschiedener Menge enthielten, und endlich eine Nickel-Kupfer-Legirung von 46 Proc. Ni und 54 Proc. Cu.

Die Bestimmung der Wärmeleitungsconstante sollte anfangs nach der von Hrn. F. A. Schulze[3]) angegebenen Methode ausgeführt werden, die in der Versuchsanordnung mit der Kirchhoff-Hansemann'schen[4]) ziemlich übereinstimmt, aber die sehr umständliche Berechnung der Versuche, wie sie Kirchhoff und Hansemann unter Berücksichtigung aller Correctionen ausführten, durch folgende Annahme vermeidet:

Eine ebene Metallfläche, die von einem bestimmten Augenblick an durch einen Wasserstrahl von constanter Temperatur

1) Nach der Berliner Inaug.-Dissert. für die Annalen bearbeitet.
2) Vgl. Tab. V, p. 71.
3) F. A. Schulze, Dissert. Berlin 1897; Wied. Ann. **66**. p. 207. 1898.
4) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **9**. p. 1. 1880.

getroffen wird, nimmt augenblicklich die Temperatur des Wassers an.

Im Verlaufe der Untersuchung erwies sich jedoch diese Voraussetzung als unzulässig. Zugleich aber zeigte sich unter Beibehaltung der Schulze'schen Versuchsanordnung die Möglichkeit einer Berechnung der Versuche, die wesentlich einfacher zum Resultat führt, als der von Kirchhoff und Hansemann eingeschlagene Weg.

1. Man denke sich das Wärme leitende Medium nur durch *eine* Ebene begrenzt. Diese machen wir zur yz-Ebene eines rechtwinkligen Coordinatensystems derart, dass die positive Richtung der x-Axe in das Innere des Mediums zeigt.

Das Medium habe anfangs die Temperatur Null. Von einem bestimmten Augenblick an werde die Grenzfläche $x = 0$ durch Wasser von der Temperatur ϑ_0 bespült. Dann wird sich eine Wärmebewegung im Medium so fortpflanzen, dass zu jeder Zeit die Temperatur ϑ in einer der Grenzfläche parallelen Ebene $x = \text{const.}$ überall dieselbe ist.

Ueber die Temperatur in der Grenzfläche selbst ist nichts bekannt. Hat man aber in einem Punkte der Ebene $x = x_1$ die Temperatur ϑ als Function der Zeit t beobachtet und

$$\vartheta = \psi(t)$$

gefunden, so ist durch die Differentialgleichung der Wärmeleitung und die beiden Bedingungen

$$\vartheta = \psi(t) \quad \text{für} \quad x = x_1,$$
$$\vartheta = 0 \quad \text{für} \quad t = 0$$

die Temperatur an jedem Punkte, für den $x > x_1$ ist, und für alle Zeiten eindeutig bestimmt. Wäre das Wärmeleitvermögen bekannt, so könnte man nach Auflösung der Differentialgleichung die Temperatur für jede Stelle und Zeit berechnen. Umgekehrt kann man das Wärmeleitvermögen finden, wenn man die Temperatur an einer beliebigen Stelle, deren $x > x_1$ ist, als Function der Zeit beobachtet. Dieses zweiten Weges bedienen wir uns im Folgenden.

Die Differentialgleichung der Wärmeleitung für den hier in Betracht kommenden Fall lautet, wenn man das Wärme-

leitvermögen λ, die specifische Wärme c und die Dichte ϱ zwischen den Temperaturen 0 und ϑ_0 als constant ansieht,

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Hierbei ist

$$k^2 = \frac{\lambda}{c \cdot \varrho}$$

das sogenannte Temperaturleitvermögen.

Die Lösung der Differentialgleichung (1) für die oben genannten Grenzbedingungen

$$\vartheta = \psi(t) \quad \text{für} \quad x = x_1,$$
$$\vartheta = 0 \quad \text{für} \quad t = 0$$

ist, wie bekannt[1]):

$$\vartheta = \int_0^t \psi(t') \cdot \frac{\partial}{\partial t} U\left(\frac{x - x_1}{2k\sqrt{t - t'}}\right) dt', \tag{2}$$

wenn zur Abkürzung

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-q^2} dq$$

gesetzt wird.

Beobachtet man nun etwa für $x = x_2 \, (x_2 > x_1)$

$$\vartheta = \chi(t),$$

so ist in der Gleichung

$$\chi(t) = \int_0^t \psi(t') \cdot \frac{\partial}{\partial t} U\left(\frac{x_2 - x_1}{2k\sqrt{t - t'}}\right) dt'$$

k die einzige Unbekannte, die sich eventuell leicht bestimmen lässt, wenn nämlich die Form der beobachteten Function ψ eine einfache Auswertung des Integrales ermöglicht.

Dies ist z. B. der Fall, wenn, wie bei den zu beschreibenden Versuchen, $\psi(t)$ in die Form gebracht werden kann

$$\psi(t) = \vartheta_0 \cdot U\left(\frac{1}{2 g_1 \sqrt{t}}\right).$$

---

1) Vgl. z. B. B. Riemann, Part. Differentialgleichungen, 3. Aufl. § 52. p. 131. Hattendorff 1882.

Diese Gleichung vermag ziemlich mannigfaltige Curven darzustellen, wenn man ψ als Ordinate, t als Abscisse aufträgt. Denn einmal kann die Constante g_1 beliebig variirt werden, zweitens aber ist über den Zeitnullpunkt noch nichts anderes bestimmt, als dass für $t = 0$ $\vartheta = 0$ sein soll.

Die vorige Gleichung schreiben wir jetzt

$$(3) \qquad \psi(t) = \vartheta_0 \, . \, U\left(\frac{x_1 + \xi}{2\,k\sqrt{t}}\right),$$

indem wir durch die Substitution

$$k = g_1 (x_1 + \xi)$$

das Temperaturleitvermögen und eine unbekannte Constante ξ einführen. Durch Substitution von (3) in (2) ergiebt sich

$$\vartheta = \vartheta_0 \int_0^t U\left(\frac{x_1 + \xi}{2\,k\sqrt{t'}}\right) \cdot \frac{\partial}{\partial t}\, U\left(\frac{x - x_1}{2\,k\sqrt{t - t'}}\right) d\,t' \, .$$

Dieser Ausdruck ist aber identisch mit dem anderen

$$(4) \qquad \vartheta = \vartheta_0 \, . \, U\left(\frac{x + \xi}{2\,k\sqrt{t}}\right),$$

denn beide sind Lösungen der Differentialgleichung (1), welche den gleichen Grenzbedingungen genügen:

$$\vartheta = 0 \qquad \text{für} \quad t = 0\,,$$

$$\vartheta = \vartheta_0 \, . \, U\left(\frac{x_1 + \xi}{2\,k\sqrt{t}}\right) \quad \text{für} \quad x = x_1\,.$$

Die unter (4) gegebene Lösung hat folgende einfache physikalische Bedeutung: Sie stellt den Temperaturverlauf dar, der in dem betrachteten Medium stattfinden würde, wenn zur Zeit $t = 0$ in der Ebene $x = -\xi$ eine plötzliche Temperaturänderung ϑ_0 einträte, wobei der zwischen dieser Ebene und der wirklichen Grenzfläche des Mediums befindliche Raum vom Material des Mediums noch erfüllt zu denken wäre.

Da Gleichung (3), wie schon erwähnt, die Beobachtungen an der Stelle x_1 darzustellen vermag und Gleichung (4) eine notwendige Folgerung aus Gleichung (3) ist, so *muss* die in *einer beliebigen Entfernung* x beobachtete Temperatur als

Function der Zeit sich durch Gleichung (4) darstellen lassen, wenn man nur der Grösse

$$\frac{k}{x + \xi} = g$$

einen passenden Zahlenwert giebt. Zu jedem x gehört ein g. Hat man also nur zwei Wertepaare (x_1, g_1) und (x_2, g_2) beobachtet, so folgen durch Substitution in die Gleichung

(5) $$k = g(x + \xi)$$

die anderen Gleichungen:

(5a) $$k = \frac{(x_2 - x_1) g_1 g_2}{g_1 - g_2},$$

(5b) $$\xi = \frac{x_2 g_2 - x_1 g_1}{g_1 - g_2}.$$

Empfehlenswerter ist es, mehr als zwei Wertepaare (x, g) zu beobachten und k nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen.

Man sieht also, dass k in einfacher Weise gefunden werden kann, vorausgesetzt, dass der Temperaturverlauf an der Stelle x_1 eine durch die Gleichung

$$\vartheta_{x_1} = \vartheta_0 \,.\, U\left(\frac{1}{2 g_1 \sqrt{t}}\right)$$

darstellbare Zeitfunction ist.

2. Die Herleitung der Gleichungen (5a) und (5b) geschah in der Annahme, dass die Temperatur an den Stellen x_1 und x_2 bei ein und demselben Versuch beobachtet wird, oder, was dasselbe ist, bei constantem ϑ_0. Die Versuche selbst zeigen nun aber, dass die bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Temperaturcurven einander ähnlich sind, wie das schon in der Annahme der Gleichung (3) zum Ausdruck kommt, wo die Temperatur des Wassers ϑ_0 nur als Factor vor das Integral U tritt. Die Bestimmung der Grösse ng ist daher ganz unabhängig von der Temperatur des anspülenden Wassers, wenn nur die ganze übrige Versuchsanordnung ungeändert bleibt.

Ein Vorteil dieser Berechnungsmethode besteht gerade darin, dass man nicht die wahre Temperatur als Function der Zeit zu kennen braucht, sondern nur eine der Temperatur

proportionale Grösse, die wir fortan mit φ bezeichnen wollen. Man findet also g aus einer Gleichung

(6) $$\varphi = C \, . \, U\left(\frac{1}{2g\sqrt{t}}\right),$$

wo C eine beliebige Constante sein mag.

Wir nahmen bisher das leitende Medium als unendlich ausgedehnt an, nur durch *eine* Ebene begrenzt. Thatsächlich hatte das untersuchte Material die Form cylindrischer Stäbe von ca. 1 cm Durchmesser und 30—50 cm Länge, deren eine Endfläche vom Wasser bespült wurde. Die Länge der Stäbe konnte praktisch als unendlich gelten, der Durchmesser war jedoch so klein, dass die äussere Wärmeleitung einen merkbaren Einfluss auf das Resultat hatte.

Für die Wärmevorgänge im Stabe ist daher folgende bekannte Differentialgleichung angenommen:

(7) $$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - f \, . \, \vartheta \, ,$$

wo k die frühere Bedeutung hat und

$$f = \frac{4h}{c \, . \, \varrho \, . \, d}$$

gesetzt ist; h ist die „äussere Wärmeleitungsconstante", d der Durchmesser des Stabes, c und ϱ specifische Wärme und Dichte. Jede Lösung der Differentialgleichung (1) geht durch Multiplication mit dem Factor e^{-ft}, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen ist, in eine Lösung der Differentialgleichung (7) über[1]), daher ist unter Berücksichtigung von (4):

(8) $$\vartheta = e^{-ft} \, . \, \vartheta_0 \, . \, U\left(\frac{x + \xi}{2k\sqrt{t}}\right)$$

jedenfalls eine Lösung der Differentialgleichung (7). Dass sie geeignet ist, die Temperatur im Stabe als Function von Ort und Zeit in den Grenzen des Versuches darzustellen, zeigten die Beobachtungen. Führen wir für ϑ die proportionale Grösse φ ein, so folgt

(8a) $$\varphi \, . \, e^{ft} = C \, . \, U\left(\frac{x + \xi}{2k\sqrt{t}}\right) = C \, . \, U\left(\frac{1}{2g\sqrt{t}}\right).$$

1) Vgl. die Dissertation p. 30.

Gesetzt, f sei bekannt und φ als Function von t beobachtet, so berechnet sich g ebenso wie aus Gleichung (6), und es ist klar, dass die Gleichungen (5), (5a) und (5b) zur Bestimmung von k und ξ gültig bleiben.

3. Ueber die Berechnung der Werte g ist noch folgendes zu bemerken. Die Beobachtungen wird man am besten graphisch darstellen, indem man φ oder bei nicht zu vernachlässigender äusserer Wärmeleitung $\varphi . e^{ft}$ als Ordinate, t als Abscisse in Coordinatenpapier einträgt. Es kommt nun darauf an, die erhaltenen Curven durch die Gleichungen (6) bez. (8a) darzustellen.

Dabei steht die Wahl des Zeitnullpunktes frei, sofern nur an allen Stellen $x > x_1$ für $t = 0$ auch $\varphi = 0$ ist. Bei den hier angestellten Versuchen war der Augenblick, wo das Wasser auf die Endfläche des Stabes auffiel, ein wohl definirter Zeitpunkt, der zunächst als Nullpunkt angenommen wurde. Waren so die beobachteten Curven durch die genannten Gleichungen nicht gut darzustellen, so konnte die Uebereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Curve verbessert werden dadurch, dass zu den beobachteten Zeiten eine additive Contante τ hinzugefügt wurde.

Hierin liegt zweifellos eine Unbequemlichkeit, doch ist zu bemerken, dass es auf die absolute Grösse von τ nicht so sehr ankommt, dass man also häufig τ einer ganzen Zahl gleichsetzen kann.

Zur Aufsuchung der Werte g soll die Tab. I behülflich sein, in welcher mittels der für das Integral U existirenden Tafeln[1]) für eine Anzahl von g-Werten solche Wertepaare (φ, t) berechnet sind, die der Gleichung

$$\varphi = C . U\left(\frac{1}{2 g \sqrt{t}}\right)$$

genügen, wo C eine willkürliche Constante ist. Durch Vergleich der beobachteten Curven mit den berechneten Werte-

1) Z. B. Table des valeurs de l'intégrale

$$\int_x^\infty e^{-t^2} d t,$$

par André Markoff. St. Petersbourg 1888.

paaren (φ, t) ist es nun möglich, schnell zwei Näherungswerte von g zu finden, zwischen denen der gesuchte interpolirt werden kann.

Tabelle I.

g	$\varphi = 1$	3	5	10	15	20
0,040	t = 33,66	42,87	49,00	60,56	70,05	—
0,041	33,17	42,62	49,00	61,20	71,39	—
0,042	32,69	42,37	49,00	61,88	72,81	—
0,043	32,21	42,12	49,00	62,57	74,32	—
0,044	31,74	41,87	49,00	63,29	75,89	—
0,045	31,28	41,62	49,00	64,03	77,54	—
0,046	30,81	41,37	49,00	64,80	79,27	—
0,047	30,36	41,12	49,00	65,60	81,13	—
0,048	29,91	40,87	49,00	66,41	83,05	—
0,049	29,47	40,62	49,00	67,27	85,11	—
0,050	29,03	40,36	49,00	68,15	87,24	—
0,051	28,60	40,10	49,00	69,06	89,54	—
0,052	24,79	33,57	40,00	53,54	66,24	—
0,053	24,46	33,39	40,00	54,14	67,62	—
0,054	24,13	33,20	40,00	54,77	69,12	—
0,055	23,81	33,01	40,00	55,42	70,68	—
0,056	23,49	32,82	40,00	56,08	72,33	—
0,057	23,17	32,64	40,00	56,76	74,06	—
0,058	22,86	32,45	40,00	57,47	75,90	—
0,059	22,56	32,26	40,00	58,20	77,81	—
0,060	22,26	32,08	40,00	58,96	79,86	—
0,061	21,96	31,89	40,00	59,74	82,00	—
0,062	21,66	31,70	40,00	60,54	84,25	—
0,063	21,37	31,51	40,00	61,36	86,63	—
0,064	18,48	26,07	32,00	45,55	59,61	—
0,065	18,26	25,94	32,00	46,06	60,92	—
0,066	18,04	25,81	32,00	46,58	62,31	—
0,067	17,82	25,67	32,00	47,11	63,75	—
0,068	17,61	25,54	32,00	47,66	65,29	—
0,069	17,40	25,40	32,00	48,24	66,89	—
0,070	17,19	25,27	32,00	48,83	68,55	—
0,071	16,98	25,14	32,00	49,43	70,32	—
0,072	16,78	25,00	32,00	50,05	72,16	—
0,073	16,58	24,87	32,00	50,69	74,12	—
0,074	16,38	24,74	32,00	51,34	76,15	—
0,075	16,19	24,61	32,00	52,02	78,34	—

Tabelle I (Fortsetzung).

g	$\varphi = 1$	3	5	10	15	20
0,0765	$t =$ 13,49	19,33	24,00	35,03	46,99	61,03
0,078	13,28	19,20	24,00	35,56	48,44	63,96
0,0795	13,07	19,07	24,00	36,11	49,97	67,15
0,081	12,87	18,94	24,00	36,68	51,59	70,64
0,0825	12,67	18,81	24,00	37,28	53,35	74,53
0,084	12,47	18,68	24,00	37,90	55,21	78,80
0,0855	12,28	18,55	24,00	38,54	57,19	83,53
0,087	12,10	18,42	24,00	39,20	59,33	88,82
0,0885	11,91	18,29	24,00	39,88	61,60	94,68
0,0900	10,59	15,70	20,00	30,95	44,11	61,83
0,0915	10,44	15,60	20,00	31,42	45,50	64,50
0,0930	10,30	15,50	20,00	31,89	46,98	67,97
0,0945	10,15	15,40	20,00	32,39	48,56	71,80
0,0960	10,01	15,30	20,00	32,90	50,23	76,03
0,098	9,82	15,18	20,00	33,61	52,68	82,36
0,100	9,64	15,05	20,00	34,36	55,27	89,74
0,102	9,46	14,92	20.00	35,14	58,15	98,31

g	$\varphi = 1$	3	5	10	15	25	40	50
0,104	$t =$ 6,20	8,39	10,00	13,38	16,56	23,16	35,29	45,89
0,106	6,11	8,35	10,00	13,53	16,91	24,14	38,01	50,75
0,108	6,03	8,30	10,00	13,69	17,28	25,19	41,13	56,59
0,110	5,95	8,25	10,00	13,85	17,67	26,34	44,75	63,75
0,112	5,87	8,20	10,00	14,02	18,08	27,60	49,00	72,64
0,114	5,79	8,16	10,00	14,19	18,51	28,97	53,98	83,86
0,116	5,71	8,11	10,00	14,37	18,97	30,48	59,99	98,50
0,118	5,64	8,06	10,00	14,55	19,45	32,13	67,19	117,80
0,120	5,57	8,02	10,00	14,74	19,96	33,97	76,07	—
0,122	5,49	7,97	10,00	14,93	20,50	36,01	87,12	—
0,124	5,41	7,92	10,00	15,13	21,06	38,29	101,18	—
0,126	5,34	7,88	10,00	15,34	21,66	40,82	119,42	—
0,128	4,62	6.52	8,00	11,39	14,90	23,45	44,27	69,65
0,130	4,56	6,48	8,00	11,52	15,23	24,55	48,69	80,58
0,132	4,51	6,45	8,00	11,65	15,58	25,75	53,97	94,89
0,134	4,46	6,42	8,00	11,78	15,94	27,06	60.26	—
0,136	4,40	6,38	8,00	11,92	16,32	28,50	67.98	—
0,138	4,35	6.35	8,00	12,06	16,72	30,09	77,41	—
0,140	4,30	6,32	8,00	12.21	17,14	31,83	89,36	—

Tabelle I (Fortsetzung).

g	$\varphi = 1$	3	5	10	15	25	40	50
0,142	$t =$ 4,25	6,28	8,00	12,36	17,58	33,78	104,71	—
0,144	4,20	6,25	8,00	12,51	18,04	35,94	124,89	—
0,146	4,15	6,22	8,00	12,67	18,53	38,35	152,27	—
0,148	4,10	6,18	8,00	12,83	19,04	41,05	—	—
0,150	4,05	6,15	8,00	13,00	19,59	44,13	—	—

g	$\varphi = 1$	3	5	10	15	20	30	40
0,153	$t =$ 3,37	4,83	6,00	8,76	11,75	13,26	24,98	41,56
0,156	3,32	4,80	6,00	8,89	12,11	15,99	27,28	48,22
0,159	3,27	4,77	6,00	9,03	12,49	16,79	29,97	56,90
0,162	3,22	4,73	6,00	9,17	12,90	17,66	33,16	68,50
0,165	3,17	4,70	6,00	9,32	13,34	18,63	37,02	84,78
0,168	3,12	4,67	6,00	9,47	13,80	19,70	41,69	108,37
0,171	3,07	4,64	6,00	9,63	14,30	20,88	47,45	—
0,174	3,02	4,60	6,00	9,80	14,83	22,20	54,70	—
0,177	2,98	4,57	6,00	9,97	15,40	23,67	63,93	—
0,180	2,65	3,92	5,00	7,74	11,03	15,33	30,05	67,10
0,183	2,61	3,90	5,00	7,85	11,37	16,13	33,42	83,21
0,186	2,57	3,87	5,00	7,97	11,74	16,99	37,48	106,66
0,189	2,54	3,85	5,00	8,10	12,14	17,95	42,45	—
0,192	2,50	3,82	5,00	8,23	12,56	19,01	48,61	—
0,196	2,46	3,79	5,00	8,40	13,17	20,59	59,62	—
0,200	2,41	3,76	5,00	8,59	13,82	22,44	75,01	—
0,204	2,37	3,73	5,00	8,79	14,54	24,58	98,31	—

Die Tab. I lässt sich leicht ohne Benutzung der Integraltafeln vervollständigen. Denn man kann für beliebige Werte von g, die nicht in ihr enthalten sind, zugehörige Wertepaare (φ, t) auf folgende Weise berechnen: Für $g = g'$ seien die zu

$$\varphi = \varphi_n (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

gehörigen Zeiten

$$t = t_n'$$

in Tab. I enthalten, sodass also die Gleichung

$$\varphi_n = C \,.\, U\left(\frac{1}{2\,g' \sqrt{t_n'}}\right)$$

erfüllt ist. Dann sind die denselben φ-Werten entsprechenden Zeiten t''_n, welche für $g = g''$ derselben Gleichung genügen, offenbar durch

$$t''_n = t'_n \left(\frac{g'}{g''}\right)^2$$

gegeben.

4. *Die Versuchsanordnung* stimmte im wesentlichen mit der von Hrn. Schulze beschriebenen[1]) überein, auf die ich deshalb hier verweise; doch sind noch einige Punkte hervorzuheben.

Die Temperaturänderung in der Entfernung x von der zu bespülenden Endfläche wurde durch ein Thermoelement gemessen, dessen elektromotorische Kraft der stets nur kleinen Temperaturänderung proportional gesetzt wurde. Da das Thermoelement nicht geaicht zu sein brauchte, so diente der untersuchte Stab in der Regel selbst als Elektrode. In der Entfernung x wurde ein dünner isolirter Draht von anderem Metall, das in der thermoelektrischen Spannungsreihe vom Metall des Stabes möglichst weit entfernt ist[2]), am Boden eines etwas über die Stabmitte hinausgehenden Bohrloches mit einer Spur Zinn angelötet. Bisweilen war die Anordnung auch so getroffen, dass der Stab ganz durchbohrt und ein isolirter Draht so weit durch das Bohrloch gezogen war, bis sein von Isolation befreites und breitgeschlagenes Ende in der Mitte des Stabes durch Reibung festsass.

Die Grösse x wurde von der Mitte des Bohrloches[3]) aus gemessen. Der zweite Zuleitungsdraht war an dem Ende des Stabes angelötet, woselbst während der Versuchsdauer keine merkliche Temperaturänderung eintrat.

In dem Stromkreise des Thermoelementes befand sich ausser einem Rheostaten ein du Bois-Rubens'sches[4]) Galvanometer mit sog. „halbastatischem Magnetsystem“, das sich für alle hier beschriebenen Versuche vorzüglich eignete. Es wurde durch Aufhängung vor mechanischen Erschütterungen und

---

1) F. A. Schulze, Wied. Ann. **66**. p. 218. 1898.

2) Bei den Kupfer- und Eisenstäben eignete sich Constantan, bei dem Nickel-Kupferstab ein Eisendraht.

3) Die Löcher hatten Durchmesser von $^1/_2$—1 mm.

4) H. du Bois u. H. Rubens, Elektrotechn. Zeitschr. **15**. p. 321. 1894.

durch zwei aus Eisendraht gewickelte Ringe vor magnetischen Störungen derartig geschützt, dass die durch das Fernrohr beobachteten Schwankungen des Magnetsystems um seine Ruhelage höchstens ein bis zwei Zehntel eines Scalenteiles betrugen. Dabei war die Scala in Millimeter geteilt und 1,5—2 m vom Spiegel des Galvanometers entfernt. Letzteres hatte 2,5 Ohm Widerstand und eine Empfindlichkeit von etwa $6 \cdot 10^{-8}$ Amp. pro Scalenteil.

Da die Ablesungen am Galvanometer gemacht wurden, während das System in Bewegung war, so musste der Einfluss seiner Trägheit und Dämpfung festgestellt werden. Bezeichnet φ den am Galvanometer beobachteten Ausschlag in Scalenteilen, E die elektromotorische Kraft des Thermoelementes, so lässt sich die Bewegungsgleichung des Galvanometersystems folgendermaassen schreiben:

$$\alpha \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \beta \frac{d \varphi}{d t} + \varphi = \gamma E.$$

Die Constanten α und β sind durch Schwingungsdauer T und logarithmisches Decrement $\varLambda$ bestimmt.

Es ist[1])

$$\alpha = \frac{T^2}{\pi^2 + \varLambda^2},$$

$$\beta = 2 \frac{T\varLambda}{\pi^2 + \varLambda^2}.$$

Es wurde versucht, α und β so klein zu wählen, dass auf der linken Seite der Galvanometergleichung die beiden ersten Glieder vernachlässigt werden konnten.

Und hierfür gerade erwies sich das benutzte Galvanometer als hervorragend günstig. Dämpfung und Schwingungsdauer konnten klein gemacht werden, ohne dass die Empfindlichkeit zu stark herabgesetzt wurde. Es war

$$\varLambda = 0,095,$$

$$T = 1,31 \text{ sec},$$

also

$$\alpha = 0,173,$$

$$\beta = 0,025.$$

1) F. Kohlrausch, Leitf. d. pr. Physik, 7. Aufl. p. 326. T ist hier die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Umkehrpunkten.

Die mit Hülfe dieser Zahlen berechneten Correctionsglieder für φ konnten völlig unberücksichtigt bleiben, da sie innerhalb der Beobachtungsfehler lagen.

In dem beobachteten Ausschlag war demnach direct eine der Temperaturänderung an der Stelle x proportionale Grösse gegeben.

Vor Beginn des Versuches wurde das Fernrohr so gerichtet, dass der senkrechte Faden des Fadenkreuzes mit irgend einem Teilstrich der Scala zusammenfiel. Von dem Zeitpunkt $t = 0$ an, der auf einem Chronographen markirt wurde, bespülte ein starker Wasserstrahl die Endfläche des Stabes. Der Wasserleitungshahn wurde meist um 180° aufgedreht, wobei aus einem Rohr von 1,6 cm Durchmesser in drei Secunden etwa 1 Liter Wasser auf die Stabfläche senkrecht auffiel. Die weiter unten angeführten Versuche zeigen, dass eine Aenderung in der Stärke der Bespülung in gewissen Grenzen keinen merklichen Einfluss auf das Resultat hatte.

Einige Secunden nach dem Auffallen des Wassers setzte sich das Galvanometersystem in Bewegung, und von da an wurden die Zeitpunkte auf dem Chronographen angegeben, in denen der Ausschlag ganze Vielfache seiner Einheit erreicht hatte. Die Einheit betrug je nach der Geschwindigkeit des Galvanometersystems ein oder mehrere Scalenteile. Die Bewegung des Systems wurde meist bis zu 50 Secunden hin verfolgt, bisweilen auch länger. Die am Chronographen abgelesenen Zeiten t wurden als Abscissen, die zugehörigen Ausschläge φ als Ordinaten auf Millimeterpapier aufgetragen und die Punkte (t, φ) durch eine Curve verbunden. Standen mehrere Versuche zur Verfügung, so konnten diese leicht in einer einzigen Curve vereinigt werden, da, wie oben erwähnt, die gleichzeitigen Ausschläge des Galvanometers bei zwei Versuchen, für die x unverändert bleibt, in einem constanten Verhältnis stehen.

5. In der beschriebenen Weise wurden sämtliche Stäbe untersucht. Während bei den meisten der Temperaturgang nur an zwei Stellen beobachtet wurde, befanden sich in dem Stabe (R.Cu) aus reinem Kupfer vier Thermoelemente in 2,97, 6,02, 8,97 und 11,97 cm Entfernung von der Endfläche, weshalb dieser Stab am besten als Beispiel für die Berechnung dienen wird.

Tab. II zeigt zunächst den geringen Einfluss der Bespülungsstärke. Die drei dort angeführten Versuche sind mit dem ausnahmsweise geaichten Eisen-Constantan-Element in 8,97 cm Abstand vom Stabende angestellt. 1 Scalenteil Ausschlag entspricht 0,0228° C. Ein Maass für die Bespülungs-

Tabelle II.

Versuch 1. Wasserhahn um ca. 67° gedreht; $\vartheta_0 = 6{,}32°$ C.

φ Galvan.-Ausschlag in Scalenteilen	$t_{beob.}$ in sec	$t_{ber.}$ für $\tau = 0$ $g = 0{,}1005$	$t_{ber.} - t_{beob.}$	$t_{ber.}$ für $\tau = 1$ $g = 0{,}0946$	$t_{ber.} - t_{beob.}$
1 × 5	9,32	9,40	+0,08	9,23	−0,09
2 × 5	12,09	12,15	+0,06	12,10	+0,01
3 × 5	14,52	14,57	+0,05	14,59	+0,07
4 × 5	17,03	16,90	−0,13	16,96	−0,07
5 × 5	19,31	19,25	−0,06	19,31	±
6 × 5	21,73	21,66	−0,07	21,69	−0,04
7 × 5	24,17	24,16	−0,01	24,15	−0,02
8 × 5	26,70	26,80	+0,10	26,70	±
9 × 5	29,30	29,59	+0,29	29,37	+0,07
10 × 5	32,23	32,57	+0,34	32,18	−0,05

Versuch 2. Wasserhahn um 112° gedreht; $\vartheta_0 = 6{,}12°$ C.

φ Galvan.-Ausschlag in Scalenteilen	$t_{beob.}$ in sec	$t_{ber.}$ für $\tau = 0$ $g = 0{,}1014$	$t_{ber.} - t_{beob.}$	$t_{ber.}$ für $\tau = 1$ $g = 0{,}0954$	$t_{ber.} - t_{beob.}$
1 × 5	9,13	9,21	+0,08	9,04	−0,09
2 × 5	11,89	11,89	±	11,85	−0,04
3 × 5	14,26	14,25	−0,01	14,28	+0,02
4 × 5	16,53	16,53	±	16,60	+0,07
5 × 5	18,94	18,81	−0,13	18,90	−0,04
6 × 5	21,18	21,15	−0,03	21,23	+0,05
7 × 5	23,61	23,58	−0,03	23,62	+0,01
8 × 5	26,02	26,14	+0,12	26,11	+0,09
9 × 5	28,70	28,85	+0,15	28,71	+0,01
10 × 5	31,48	31,73	+0,25	31,45	−0,03

Versuch 3. Wasserhahn um 180° gedreht; $\vartheta_0 = 6,82°$ C.

φ Galvan.-Ausschlag in Scalenteilen	$t_{beob.}$ in sec	$t_{ber.}$ für $\tau = 0$ $g = 0,1015$	$t_{ber.} - t_{beob.}$	$t_{ber.}$ für $\tau = 1$ $g = 0,0955$	$t_{ber.} - t_{beob.}$
1 × 5	8,66	8,90	+0,24	8,71	+0,05
2 × 5	11,37	11,40	+0,03	11,33	−0,04
3 × 5	13,52	13,57	+0,05	13,57	+0,05
4 × 5	15,60	15,64	+0,04	15,68	+0,08
5 × 5	17,83	17,70	−0,13	17,76	−0,07
6 × 5	19,84	19,78	−0,06	19,84	±
7 × 5	21,96	21,92	−0,04	21,96	±
8 × 5	24,11	24,15	+0,04	24,14	+0,03
9 × 5	26,41	26,49	+0,08	26,40	−0,01
10 × 5	28,77	28,95	+0,18	28,76	−0,01
11 × 5	31,43	31,56	+0.13	31,23	−0,20
12 × 5	33,78	34,34	+0,56	33,83	+0,05
13 × 5	36,64	37,30	+0,66	36,58	−0,06
14 × 5	39,50	40,49	+0,99	39,49	−0,01

stärke giebt der Winkel, um den der Wasserhahn aufgedreht wurde. Den Einfluss verschiedener Bespülung erkennt man aus den g-Werten, die für die beobachteten Curven berechnet sind.

Um zugleich den Vorteil der Einführung von τ zu zeigen sind einmal für $\tau = 0$, zweitens für $\tau = 1$ die Zeiten t berechnet, welche für die über den Columnen stehenden g-Werte die Gleichung:

$$\varphi = C \,.\, U \left(\frac{1}{2g\sqrt{t+\tau}}\right)$$

erfüllen. Die Differenzen $t_{ber.} - t_{beob.}$ sind im zweiten Falle nicht grösser, als die möglichen Beobachtungsfehler.

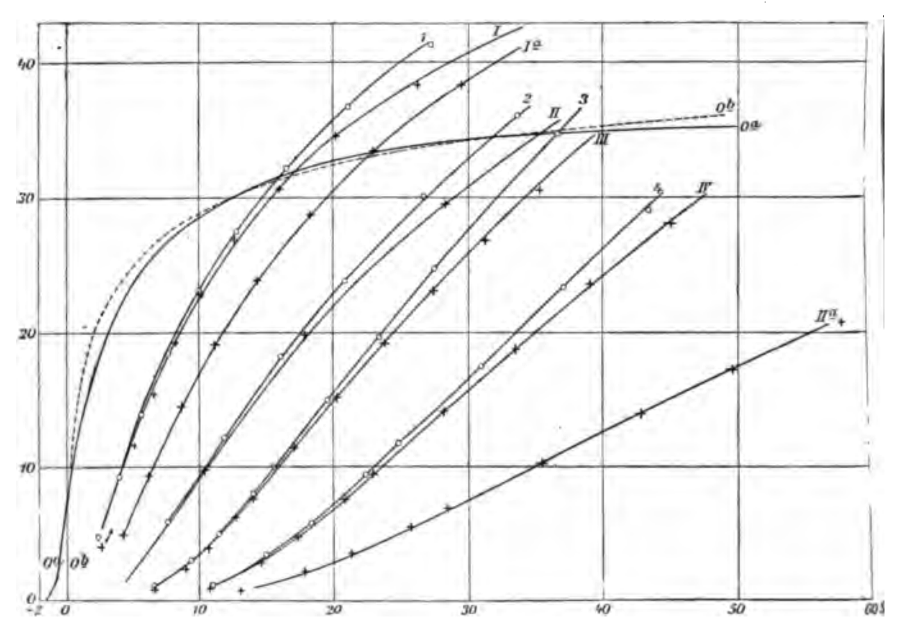
Es ergeben sich demnach folgende g-Werte:

	für $\tau = 0$	für $\tau = 1$
aus Versuch 1	$g = 0,1005$	$g = 0,0946$
„ „ 2	$g = 0,1014$	$g = 0,0954$
„ „ 3	$g = 0,1015$	$g = 0,0955$

Der Einfluss der Bespülungsstärke ist also nur bis zu einem gewissen Grade merklich, er verschwindet bei starker Bespülung.

Für alle übrigen endgültigen Versuche wurde deshalb die Bespülung ebenso gewählt, wie bei Versuch 3.

In der Figur geben die Curven I bis IV die an den vier Stellen x beobachteten Scalenausschläge (in beliebigem Maass-



stabe) als Functionen der Zeit wieder. Speciell ist in Curve III der oben angeführte Versuch 3 enthalten, wobei die Werte von φ im halben Maassstabe aufgezeichnet sind. Die mit den Curven nahe zusammenfallenden, durch Kreuze markirten Punkte genügen der Gleichung (6) für die folgenden $g_{\text{beob.}}$:

$\tau = 0,$

x	$g_{\text{beob.}}$	$g_{\text{ber.}}$
2,97	0,226	0,226
6,02	0,1375	0,1384
8,97	0,1015	0,1007
11,97	0,0788	0,0788

Durch Combination der beiden äussersten Wertepaare (x, $g_{\text{beob.}}$) erhält man aus den Gleichungen (5a) und (5b)

$$k = 1{,}089, \quad \xi = 1{,}848,$$

und durch Substitution dieser Zahlen in Gleichung (5) ergeben sich rückwärts die $g_{\text{ber.}}$.

Eine bessere Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung war nicht zu erwarten.

6. *Berechnung von k mit Berücksichtigung der äusseren Wärmeleitung.*

Aus den beobachteten Curven I bis IV sind durch Multiplication der Ordinaten mit e^{ft} die neuen Curven 1 bis 4 gewonnen. Für f wurde der Wert 0,002 benutzt, der sich aus später (p. 62) zu erwähnenden Versuchen ergab. Die Curven 1 bis 4 lassen sich nun durch folgende Gleichungen charakterisiren:

$$\text{Curve 1 durch:} \quad \varphi \,.\, e^{ft} = C_1 \,.\, U\left(\frac{1}{2 \,.\, 0{,}1895\sqrt{t + 1{,}5}}\right),$$

$$\text{„ 2 „ :} \quad \varphi \,.\, e^{ft} = C_2 \,.\, U\left(\frac{1}{2 \,.\, 0{,}121\sqrt{t + 1{,}5}}\right),$$

$$\text{„ 3 „ :} \quad \varphi \,.\, e^{ft} = C_3 \,.\, U\left(\frac{1}{2 \,.\, 0{,}0915\sqrt{t + 1{,}5}}\right),$$

$$\text{„ 4 „ :} \quad \varphi \,.\, e^{ft} = C_4 \,.\, U\left(\frac{1}{2 \,.\, 0{,}0735\sqrt{t + 1{,}5}}\right),$$

wie das die in der Figur für jede Curve berechneten und durch Kreise bezeichneten Punkte beweisen.

Durch Substitution der vier beobachteten Wertepaare (x, g) in die Gleichung (5) erhält man ebenso viele Gleichungen zur Bestimmung von k und ξ. Die mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate berechneten wahrscheinlichsten Werte von k und ξ sind

$$k = 1{,}069,$$
$$\xi = 2{,}704.$$

Zum Vergleiche mögen die hieraus berechneten und die beobachteten Werte von g nebeneinander gestellt werden:

x	$g_{\text{beob.}}$	$g_{\text{ber.}}$
2,97	0,1895	0,1885
6,02	0,1210	0,1226
8,97	0,0915	0,0916
11,97	0,0735	0,0729

Man sieht, dass die Vernachlässigung der äusseren Wärmeleitung bei diesem Stabe nur einen Fehler von 2 Proc. im k, also von 4 Proc. in der Wärmeleitungsconstante $\lambda = k^2 . \varrho c$ hervorruft.

Für die übrigen Stäbe wird es genügen, die Resultate kurz anzugeben.

CuAs 1:

$$\tau = 1,$$
$$x_1 = 2{,}04 : g_1 = 0{,}2055,$$
$$x_2 = 7{,}98 : g_2 = 0{,}0707,$$
$$k = 0{,}648.$$

CuAs 2:

$$\tau = 2,$$
$$x_1 = 1{,}48 : g_1 = 0{,}1561,$$
$$x_2 = 5{,}48 : g_2 = 0{,}0560,$$
$$k = 0{,}350.$$

FeWA 14:

$$\tau = 1{,}2.$$

x	$g_{beob.}$	$g_{ber.}$
1,535	0,2005	0,2005
5,00	0,07885	0,07890
8,01	0,05175	0,05168

Die Werte $g_{ber.}$ sind gefunden für

$$k = 0{,}4507,$$
$$\xi = 0{,}712.$$

FeWA 2 und FeWA 3:

$$\tau = 2{,}5.$$
$$x_1 = 1{,}56 : g_1 = 0{,}150,$$
$$x_2 = 6{,}07 : g_2 = 0{,}05375,$$
$$k = 0{,}378.$$

Bei beiden Stäben waren die Entfernungen x fast gleich ausgefallen und die hier beobachteten Temperaturcurven fielen für beide Stäbe zusammen.

FeWA 4:

$$\tau = 2{,}5.$$
$$x_1 = 1{,}543 : g_1 = 0{,}1475,$$
$$x_2 = 6{,}041 : g_2 = 0{,}0527,$$
$$k = 0{,}369.$$

NiCu:

$$\tau = 2{,}0,$$
$$x_1 = 0{,}993 : g_1 = 0{,}1645,$$
$$x_2 = 4{,}006 : g_2 = 0{,}0530,$$
$$k = 0{,}236.$$

Sämtliche k gelten für Zimmertemperatur, da das anspülende Wasser in der Regel nur um ca. 3° C. kälter war als der Stab.

7. *Vergleich mit anderen Methoden.* Drei andere Methoden zur Bestimmung des metallischen Wärmeleitvermögens wurden zum Vergleiche herangezogen.

Zunächst wurde der Kupferstab RCu nach der von H. Weber[1]) beschriebenen Methode untersucht. Diese ergab

$$k = 0{,}98$$

für eine mittlere Temperatur von 23,6° C., also völlig abweichend von unserem p. 59 erhaltenen Resultat 1,069. Der Grund hierfür ist sicherlich zum grössten Teil in der der Weber'schen Methode zu Grunde liegenden Annahme zu suchen. Es ist dieselbe, die Hr. Schulze gemacht hat[2]) und die sich im Vorigen als unzutreffend erwies. Es zeigte sich dort, dass bei der Bespülung mit Wasser der Wärmevorgang im Stabe der Gleichung (4) nahezu folgt[3]), also derselbe ist, als ob eine plötzliche Temperaturänderung *nicht* in der Ebene $x = 0$, sondern in einer Ebene erfolgte, die um die Strecke ξ ausserhalb des Stabes läge, wobei der Raum zwischen der zuletzt genannten Ebene und der Endfläche des Stabes vom Material desselben erfüllt zu denken ist. Daher wäre man vielleicht bei den Versuchen mit der Weber'schen Anordnung auf die hier nicht näher eingegangen zu werden braucht, zu einem richtigeren Werte für k gelangt, wenn man die Thermoelemente, die von dem einen Stabende um $^1/_6$ und $^4/_6$ der Stablänge entfernt sein sollen, um die Strecken $^2/_3\,\xi$ bez. $^1/_3\,\xi$ (d. i. nach p. 59 1,23 und 0,62 cm) von der Stabmitte entfernt und in der Berechnung statt der wirklichen Länge des Stabes L ($= 48$ cm) die Grösse $L + 2\xi$ ($= 51{,}7$ cm) eingeführt hätte.

1) H. Weber, Pogg. Ann. **146**. p. 257. 1872.

2) Vgl. p. 43.

3) Wenn man von der äusseren Wärmeleitung absieht.

L. Lorenz hat bei seinen Untersuchungen über das Wärmeleitvermögen von Metallen zwei verschiedene Methoden angewandt, deren Resultate mit einigen Ausnahmen befriedigend übereinstimmten. Die eine, wohl bequemere von beiden, eine Modification der Forbes'schen Methode, ist von der hier beschriebenen principiell verschieden, da sie die stationäre Temperaturverteilung in einem Stabe benutzt.[1]) Ein Vergleich dieser Methoden war daher erwünscht.

Bei der Forbes'schen Methode ist die wichtigste Frage, ob die Wärmeabgabe nach aussen richtig eingeführt wird. Das scheint durch die Lorenz'sche Gleichung für die Erkaltungsgeschwindigkeit, die ich gut bestätigt fand, in der That geschehen zu sein. Die folgende Tab. III giebt die aus den Erkaltungsversuchen gewonnenen und schon früher benutzten Werte von f.

Tabelle III.

Material	f	Material	f
RCu	0,0020	Fe. WA 2	0,0044
CuAs 1	0,0019	Fe. WA 3	0,0048
CuAs 2	0,0047	Fe. WA 4	0,0046
FeWA 14	0,0027	NiCu	0,0046

Tabelle IV.

Material	Mittl. Temp. t	k aus Versuch 1	k aus Versuch 2	k aus Versuch 3	k_t im Mittel	k_{18} nach p. 59—61
RCu	80°	0,96	0,93	0,94	**0,943**	**1,069**
CuAs 1	78	0,638	0,642	0,639	**0,640**	**0,648**
CuAs 2	33	0,344	0,334	—	**0,339**	**0,350**
FeWA 14	50	0,460	0,418	0,422	**0,433**	**0,451**
FeWA 2	35	0,367	0,362	0,364	**0,364**	**0,378**
FeWA 3	34	0,346	—	—	**0,346**	**0,378**
FeWA 3	32	0,320	0,320	—	**0,320**	**0,369**
NiCu	33	0,220	—	—	**0,220**	**0,236**

Tab. IV giebt die Resultate der nach der Forbes-Lorenz'schen Methode mit sämtlichen Stäben angestellten

1) L. Lorenz, Wied. Ann. **13.** p. 582. 1881.

Versuche, die nun freilich zum Teil eine sehr geringe Uebereinstimmung untereinander und mit den nach unserer Methode erhaltenen Werten zeigen, woran die Temperaturunterschiede nur wenig Schuld haben.

Vielmehr wird in der von mir nicht ganz praktisch gewählten Versuchsanordnung der Grund für die Abweichungen zu suchen sein.

Um nach Eintreten des stationären Zustandes im Stabe, dessen eine Endfläche vom Dampf siedenden Wassers bespült wird, dessen anderes Ende frei in die Luft ragt, die Temperaturverteilung zu bestimmen, liess ich ebenso wie Lorenz in 1, 3, 5, 7, 9, 11 cm Entfernung vom freien Ende Löcher bis zur Stabmitte bohren, in welche ein und dasselbe Thermoelement nacheinander eingesetzt werden konnte. Leider aber hatten die Bohrlöcher bis zu ihrer conischen Zuspitzung einen Durchmesser von 2 mm erhalten, sodass sie die Continuität des Stabes erheblich störten, während bei Lorenz die Dimensionen viel günstiger waren (Stäbe von 1,5 cm, Löcher von 0,4 mm Durchmesser). Die Temperatur in den mit Oeltröpfchen versehenen Löchern hielt sich nicht sehr constant, was besonders bei den guten Leitern grosse Fehler verursacht, wo die Temperaturen der verschiedenen Löcher einander nahe liegen. Dieser Uebelstand wäre nicht von so grossem Einfluss gewesen, wenn man rechtzeitig auf den Gedanken gekommen wäre, statt der kleinen Löcherabstände vom Ende 1, 3, 5, ... cm, grössere, etwa a, $3a$, $5a$, ... cm zu wählen; die Berechnung bleibt unverändert, wenn man sich einfach statt des Centimeters die grössere Längeneinheit a cm eingeführt denkt und die Reduction auf das Centimeter am Resultat anbringt. Bei derartiger Anordnung der Bohrlöcher würde man jedenfalls constantere Resultate erzielen können.

Unter diesen Umständen war es von grösstem Interesse, auch die kürzlich von Hrn. F. Kohlrausch [1]) angegebene, von den Herren Jäger und Diesselhorst [2]) ausgeführte Methode zur Bestimmung des Verhältnisses von Elektricitäts- und Wärme-

1) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **38**. p. 714. 1899; Ann. d. Phys. **1**. p. 132. 1900.

2) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **38**. p. 719. 1899.

leitung bei Metallen zum Vergleich heranzuziehen. Die genannten Herren hatten die Freundlichkeit, mir zwei der von ihnen untersuchten Stäbe, die in der citirten Arbeit mit Kupfer III und Eisen II bezeichnet sind, zu überlassen. Das Kupfer war ebenfalls als rein vom Heddernheimer Kupferwerk geliefert und erwies sich als wahrscheinlich identisch mit dem RCu bezeichneten, das Eisen mit 0,1 Proc. C, 0,18 Proc. Si, 0,11 Proc. Mn stammte von Fr. Krupp in Essen.

Aus den veröffentlichten Zahlen [1]) lässt sich die Grösse k für 18° und 100° berechnen. Es ist danach für

$$\text{Kupfer III: } k_{18} = 1{,}067\,, \quad k_{100} = 1{,}046\,;$$
$$\text{Eisen II: } k_{18} = 0{,}417\,, \quad k_{100} = 0{,}396\,.$$

Nach meiner Methode fand ich, ohne Berücksichtigung der äusseren Wärmeleitung, bei Zimmertemperatur

$$\text{für Kupfer III: } k = 1{,}08.$$

Die Constante f wurde bei diesem Stabe, der übrigens einen Durchmesser von etwa 1,1 cm hatte, nicht bestimmt. Doch ist mit Sicherheit zu sagen, dass die Berücksichtigung der äusseren Wärmeleitung eine Verkleinerung des gefundenen k um noch nicht 2 Proc. bewirken würde, sodass die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Resultate als gut bezeichnet werden kann. Die in 4,523 und 13,524 cm vom Stabende beobachteten Temperaturcurven sind in der Figur mit der Bezeichnung Ia und IIa eingetragen. Die dabei befindlichen, durch Kreuze markirten Punkte sind berechnet für

$$\tau = 1\,,$$
$$g_1 = 0{,}1635\,,$$
$$g_2 = 0{,}06925\,,$$

woraus sich nach Gleichung (5a) der obengenannte Wert

$$k = 1{,}08$$

ergiebt.

Der Stab Eisen II hatte einen Durchmesser von 1,6 cm, daher ergab sich für f der kleine Wert 0,00066. Mit Berücksichtigung der äusseren Wärmeleitung lieferte die Berechnung

$$k = 0{,}420\,,$$
$$\xi = 0{,}550\,;$$

1) l. c. p. 726.

dabei war

$\tau = 0{,}5.$

x	$g_{\text{beob.}}$	$g_{\text{ber.}}$
1,497	0,2045	0,2052
4,515	0,0835	0,0829
13,485	0,0295	0,0299

Die $g_{\text{ber.}}$ sind nach Gleichung (5) gefunden.

Dem für $x = 13{,}485$ cm beobachteten Werte g ist kein so grosses Gewicht beizulegen wie den anderen, da er aus Versuchen gefunden ist, bei denen in der Zeit von 70 bis 150 Sec. nach dem Aufspritzen des Wassers der Galvanometerausschlag nur bis zu 10 Scalenteilen anwuchs.

Auch bei diesem Stabe ist also die Uebereinstimmung mit der von den Herren Jäger und Diesselhorst gefundenen Zahl gut.

Endlich sei noch angeführt, dass Ångström [1]) für Kupfer, von dem er glaubte, dass es etwas Eisen enthielt,

$$k_{18} = 1{,}064$$

fand, in guter Uebereinstimmung mit den Zahlen von Jäger und Diesselhorst und von mir.

Die Methode von Ångström hat eine äussere Aehnlichkeit mit der von H. Weber (vgl. p. 61), sofern auch bei ihr ein periodischer Wärmevorgang im Stabe erzeugt wird. Im Princip aber ist sie eher mit der meinigen verwandt. Denn auch Ångström beobachtet die Temperatur an zwei Stellen des einseitig als unbegrenzt anzusehenden Stabes als Function der Zeit, und sucht dann diejenige Lösung der Differentialgleichung (7) auf, welche die beobachteten Zeitfunctionen darzustellen geeignet ist. Er findet sie wegen der Periodicität des Wärmevorganges in Form einer Fourier'schen Reihe.

8. Da über den *Verlauf der Temperatur in der Grenzfläche eines von Wasser bespülten Metalles* wiederholt falsche Annahmen gemacht worden sind, so ist es von Interesse,

1) K. Ångström, Pogg. Ann. 114. p. 519. 1861.

dass hierüber aus den vorliegenden Versuchen ein Schluss gezogen werden kann.

Der bei Bespülung der Grenzfläche mit Wasser in der Entfernung x vom Stabende *beobachtete* und, wie p. 59 gezeigt, durch die Gleichung

$$\vartheta = C \cdot e^{-ft} \cdot U\left(\frac{x+\xi}{2k\sqrt{t+\tau}}\right)$$

darstellbare Temperaturgang würde auch dann beobachtet werden, wenn in der Grenzfläche $x = 0$

$$\vartheta = C \cdot e^{-ft} \cdot U\left(\frac{\xi}{2k\sqrt{t+\tau}}\right) \tag{9}$$

wäre. Man kann daher vermuten, dass der wirkliche Temperaturverlauf von dem durch Gleichung (9) bestimmten nicht sehr verschieden sein wird, und es erhebt sich die Frage, wie ein derartiger Temperaturgang zu stande kommt.

Man kann voraussetzen, dass durch das sehr schnell fliessende Wasser in einer sehr geringen Entfernung vor der Grenzfläche des Stabes die Temperatur des Wassers stets constant erhalten wird. Dann ist die weitere Annahme sehr plausibel, dass durch die auf dem Metall festhaftende sehr dünne Wasserschicht in jedem Augenblick eine Wärmemenge strömt, die der Differenz zwischen der constanten Temperatur des Wassers ϑ_0 und der unbekannten Temperatur der Metallfläche ϑ [1]) proportional ist. Ist q die Wärmemenge, welche in dem Zeitelement dt durch die Querschnittseinheit der Grenzfläche strömt, so wollen wir

$$q = H(\vartheta_0 - \vartheta)\, dt$$

setzen. H heisst die äussere Wärmeleitung des Metalles gegen Wasser und ist unbekannt.

Wir nehmen nun wiederum einen Stab an, der sich von $x = 0$ bis $x = \infty$ erstreckt und bis zum Augenblick $t = 0$ mit seiner Umgebung die Temperatur 0 hat. Von diesem Zeitpunkt an werde die Wärmemenge q der Endfläche zugeführt. Dann wäre unter Vernachlässigung der äusseren Wärmeleitung

1) Diese Differenz beträgt im Anfang des Versuches nur wenige Grade und nimmt schnell ab.

die Temperatur ϑ an der Stelle x des Stabes durch die Differentialgleichung (1)

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}$$

und durch folgende Grenzbedingungen bestimmt:

$$(10) \quad \begin{cases} \vartheta = 0 & \text{für } t = 0, \\ -\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = H(\vartheta_0 - \vartheta) & \text{für } x = 0. \end{cases}$$

Für ganz ähnliche Grenzbedingungen hat G. Kirchhoff in seinen Vorlesungen [1]) die Lösung der Differentialgleichung (1) bereits gegeben. Es kann daher die für die Bedingungen (10) geltende Lösung hier sofort angeführt werden. Setzt man

$$b = \frac{H}{\lambda},$$

so wird

$$\vartheta = \vartheta_0 \left\{ U\left(\frac{x}{2k\sqrt{t}}\right) - e^{k^2 b^2 t + bx}\, U\left(\frac{x}{2k\sqrt{t}} + kb\sqrt{t}\right)\right\},$$

woraus für die Temperatur der Grenzfläche folgt:

$$(11) \qquad \vartheta_{x=0} = \vartheta_0 \left\{1 - e^{k^2 b^2 t}\, U\left(kb\sqrt{t}\right)\right\}.$$

Liesse sich nun der Nachweis führen, dass die in den Gleichungen (9) und (11) gegebenen Ausdrücke für irgend einen Wert von b nahezu identisch sind, so könnte man die Gleichungen (10) als eine Beschreibung des bei der Bespülung mit Wasser in Wirklichkeit sich abspielenden Vorganges ansehen.

Es ist mir nicht gelungen, auf analytischem Wege einen Zusammenhang der bezeichneten Ausdrücke zu finden. Dagegen lässt sich ein Vergleich mittels zahlenmässiger Berechnung durchführen, wenn man nur das Verhältnis $C : \vartheta_0$ kennt. Für das reine Kupfer konnte diese Grösse aus den in Tab. II angeführten Versuchen gefunden werden, es ergab sich

$$\frac{C}{\vartheta_0} = 1{,}098.$$

---

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über theor. Physik 4. Wärme, p. 25—27.

Berechnet man nun nach den Gleichungen (9) und (11) die Grösse $\vartheta_{x=0}$ für verschiedene Werte von t, so zeigt sich, dass beide Gleichungen dann eine ähnliche Zeitfunction darstellen, wenn man etwa

$$k^2 b^2 = 0{,}18$$

setzt. Die durch Gleichung (9) bestimmte Curve ist in der Figur mit 0_a, die aus Gleichung (11) für $k^2 b^2 = 0{,}18$ berechnete Curve mit 0_b bezeichnet. Ihre Abweichungen voneinander erfolgen anfangs bald im einen, bald im anderen Sinn, sie werden sich daher in grösseren Entfernungen von der Endfläche nicht sehr bemerkbar machen. Nur für spätere Zeiten, von 30 Secunden an, verläuft Curve 0_a andauernd flacher als Curve 0_b. Da auch bei den früher beschriebenen Versuchen (vgl. Tab. II) zwischen berechneter und beobachteter Curve sich dieselbe Erscheinung zeigte, so ist es als wahrscheinlich anzusehen, dass durch Curve 0_b der wirklich stattfindende Temperaturgang in der Grenzfläche gegeben ist. Nimmt man dies an, so ist die Notwendigkeit, die Constante τ einzuführen, leicht zu erklären. Sie verhütet offenbar eine anfangs zu einseitige Abweichung der nach Gleichung (9) berechneten Curve von der thatsächlichen Temperaturcurve.

Aus

$$k^2 b^2 = 0{,}18$$

folgt

$$b = \frac{H}{\lambda} = \frac{\sqrt{0{,}18}}{k},$$

also

$$H = \frac{\lambda}{k}\sqrt{0{,}18} = 0{,}37 \text{ g-Cal.}$$

Für die Wärmeleitungsconstante λ des reinen Kupfers ist der in Tab. V, p. 71 angegebene Wert genommen.

Die an den Eingang dieses Abschnittes gestellte Frage lässt sich demnach so beantworten: Wenn eine Metallfläche durch eine stark bewegte Flüssigkeit von constanter Temperatur bespült wird, so ist der Temperaturgang in der Grenzfläche beider Medien dadurch bedingt, dass in jedem Augenblick eine der Temperaturdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit proportionale Wärmemenge durch die Grenzschicht

strömt. Ist im speciellen Fall die Flüssigkeit sehr stark bewegtes Wasser, das Metall bestleitendes Kupfer, so ist die 1° C. Temperaturdifferenz entsprechende, in einer Secunde durch die Querschnittseinheit der Grenzschicht strömende Wärmemenge bei Zimmertemperatur etwa 0,37 g-Cal. Diese Grösse ist in gewissen Grenzen unabhängig von der Stärke der Bespülung, nimmt aber ab, wenn diese erheblich vermindert wird (vgl. Diss. p. 21). Welche Werte sie für andere Metalle hat und wie sie von der Politur der Fläche abhängt, ist nicht festgestellt worden. Bei den vorliegenden Versuchen war die Metallfläche möglichst glatt polirt.

Ueber einige Versuche, die Wasserbespülung durch Bestrahlung mit glühendem Platin zu ersetzen, vgl. die Diss. p. 50 ff.

9. Die beschriebene Methode zur Bestimmung der Wärmeleitung von Metallen dürfte sich aus folgenden Gründen zur weiteren Anwendung empfehlen:

Die Versuchsanordnung ist sehr einfach. Deshalb hängt das Gelingen der Versuche fast nur vom Galvanometer ab, das bei möglichst grosser Empfindlichkeit und kleiner Dämpfung keine merkbaren Schwankungen zeigen darf.

Jeder einzelne Versuch ist in 2—3 Minuten beendigt und kann in ca. 2—3 Stunden wiederholt werden, wenn der Stab wieder Zimmertemperatur angenommen hat.

Drei Versuche genügen im allgemeinen, um die Temperaturcurve für eine Entfernung festzustellen, vorausgesetzt, dass das Galvanometersystem ruhig hängt.

Die erhaltene Constante k gilt für eine nahezu bestimmte Temperatur.

Die Methode wird praktisch unabhängig von der äusseren Wärmeleitung, wenn der Durchmesser der zu untersuchenden Stäbe über $1^1/_2$ cm gross und ihre Oberfläche vernickelt ist.[1])

Die Länge der Stäbe braucht nicht mehr zu betragen, als 10—30 cm, je nachdem der Stab ein schlechter oder guter Wärmeleiter ist.

---

1) Dies lässt sich aus den von L. Lorenz für die äussere Wärmeleitung h gefundenen Zahlen ersehen. Wied. Ann. 13. p. 597. 1881.

Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass nicht die Wärmeleitungsconstante direct bestimmt wird, sondern die Quadratwurzel aus dem Quotienten der Wärmeleitfähigkeit in das Product aus specifischer Wärme und Dichte. Dadurch gehen in die Wärmeleitfähigkeit die Fehler bei der Bestimmung von k verdoppelt ein, ausserdem die bei der Bestimmung der specifischen Wärme möglichen Fehler.

Bei nicht ganz homogenen Metallen ergiebt sich ein weiterer Nachteil der Methode daraus, dass die Constante nur für wenige Centimeter der Stablänge, nämlich den Teil zwischen den am weitesten voneinander entfernten Thermoelementen gefunden wird.

10. Die *specifische Wärme* der Metalle wurde nach der Mischungsmethode bestimmt.

Die für 18° berechneten specifischen Wärmen sind in der Tabelle V angeführt.

Die *elektrische Leitfähigkeit* ergab sich aus der Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten des von einem elektrischen Strome durchflossenen Stabes. Die Potentialdifferenz wurde mit dem geaichten Galvanometer, der Hauptstrom (ca. 0,3 bis 4 Amp.) mit einem Raps'schen Ampermeter gemessen. Der Stab lag in einem Petroleumbad, dessen Temperatur zwischen 10° und 40° variirt wurde. Der Temperaturcoefficient α in der Formel für den Widerstand bei der Temperatur t

$$W_t = W_{18}[1 + \alpha(t - 18)]$$

ist in der Tab. V neben der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ mit angeführt.

11. Aus der Tabelle V ergiebt sich, dass der Einfluss von Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit der reinen Metalle für Elektricität und Wärme verschieden ist. Durch Beimengung fremder Bestandteile wird das Leitvermögen für Elektricität stärker herabgedrückt als das für Wärme, daher wächst für ein und dasselbe Metall das Verhältnis $\lambda/\varkappa$ mit abnehmendem elektrischem Leitvermögen. Dies zeigt sich beim Eisen zwar stärker als beim Kupfer, doch lässt sich, ein besonders merkwürdiges Verhalten des Eisens, wie es frühere Beobachter vermuteten, aus diesen Versuchen nicht ersehen.

Tabelle V.

Material	Elektr.[1]) Leitv. $\varkappa \cdot 10^5$	Temp.-coeff. $\alpha \cdot 10^4$	Dichte ϱ	Spec. Wärme c	$k = \sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot \varrho}}$	Wärme-Leitv. λ	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$	Gehalt in Gew.-Proc. an Cu	As	C	Si	Mn	P	S	Ni
RCu	**57,4**	35	8,92	0,0914	1,07	**0,934**	**163**	100	0	—	—	—	—	—	—
CuAs 1	**19,1**	13	8,72	0,0928	0,648	**0,340**	**178**	?	Spuren	—	—	—	—	—	—
CuAs 2	**5,03**	2,8	8,86	0,0918	0,350	**0,0995**	**198**	?	viel	—	—	—	—	—	—
FeWA 14	**9,89**	54	7,87	0,107	0,451	**0,171**	**173**	0,05	—	0,105	0,015	0,06	0,03	0,015	—
FeWA 2	**6,10**	35	7,83	0,111	0,378	**0,124**	**203**	0,03	—	0,57	0,21	0,12	0,012	0,042	—
FeWA 3	**6,12**	39	7,84	0,110	0,378	**0,123**	**201**	0,035	—	0,99	0,06	0,12	0,005	0,025	—
FeWA 4	**5,51**	33	7,81	0,112	0,369	**0,119**	**216**	0,03	—	1,50	0,05	0,19	0,01	0,025	—
NiCu	**1,99**	0	8,89	0,0976	0,236	**0,0484**	**243**	54	—	—	—	—	—	—	46

1) Sämtliche Angaben sind bezogen auf die Einheiten cm, g, sec und die Temperatur 18°. Für die specifische Wärme c ist die Grammcalorie (18°) zu Grunde gelegt.

Auch für die reinen Metalle Kupfer und Eisen scheint $\lambda/\varkappa$ nicht gleich zu sein.[1])

Zum Vergleich sind in Tab. VI die erhaltenen Zahlen für $\varkappa$ und $\lambda/\varkappa$ mit den Resultaten von Kirchhoff und Hansemann[2]), Lorenz[3]), Jäger und Diesselhorst[4]) zusammengestellt. Die von den Beobachtern gebrauchten Bezeichnungen für die Metalle sind mit angegeben. Sämtliche Zahlen sind auf die bisher benutzten Einheiten [cm, g, sec und g-Cal. (18°)] und auf die Temperatur 18° umgerechnet, indem bei nötigen Interpolationen eine lineare Aenderung von $\varkappa$ und $\lambda/\varkappa$ mit der Temperatur angenommen ist.

Tabelle VI.

Nr.	Bezeichnung des Materiales	$\varkappa \cdot 10^6$ (18°)	$\frac{\lambda}{\varkappa} \cdot 10^{-1}$(18°)	Beobachter
1	FeWA 14	9,89	173	Gr.
2	Eisen	9,70	176	L.
3	„ I	8,36	191	J. u. D.
4	„ II	7,17	199	J. u. D.
5	„ I	7,13	199	K. u. H.
6	„ III	6,90	200	K. u. H.
7	FeWA 3	6,12	201	Gr.
8	FeWA 2	6,00	203	Gr.
9	FeWA 4	5,51	216	Gr.
10	Stahl	5,02	218	J. u. D.
11	Eisen II	4,27	225	K. u. H.
1	{Kupfer II gegossen}	55,3	158	J. u. D.
2	{Kupfer III gezogen}	57,2	160	J. u. D.
3	RCu	57,4	163	Gr.
4	Kupfer	43,6	167	L.
5	„	25,3	164	K. u. H.
6	CuAs 1	19,1	178	Gr.
7	CuAs 2	5,03	198	Gr.

1) Vgl. auch W. Jäger u. H. Diesselhorst, l. c. p. 724.
2) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **13**. p. 417. 1881.
3) L. Lorenz, Wied. Ann. **13**. p. 598. 1881.
4) W. Jäger u. H. Diesselhorst, l. c. p. 726.

Tab. VI bestätigt den oben ausgesprochenen Satz für Eisen vollständig, auch für Kupfer ist er ziemlich erfüllt. Die Abweichungen bei Nr. 1 bis 3 können hier kaum in Betracht kommen. Dagegen fällt das von Kirchhoff und Hansemann untersuchte Kupfer aus der Reihe der übrigen heraus. Zwei mögliche Gründe hierfür ergeben sich aus der Abhandlung von Kirchhoff und Hansemann: Der von ihnen untersuchte Kupferwürfel war phosphorhaltig und sehr wenig homogen, wie das die sorgfältige Prüfung des elektrischen Leitvermögens zeigte. Deshalb konnte nach ihrer eigenen Angabe[1]) das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektricität nicht mit der gewünschten Sicherheit für ein und dasselbe Metallstück bestimmt werden. Es ist zweitens nicht ausgeschlossen, dass in der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit für das Kupfer ein Fehler liegt. Kirchhoff und Hansemann nehmen an[2]), dass die Temperatur in der vom Wasser bespülten Endfläche durch die Gleichung

$$\vartheta = C + \varphi\ (t)$$

gegeben sei, wo die Zeitfunction $\varphi(t)$ als unendlich klein betrachtet werden dürfe. Nun ist aber nach der in der Figur (Curve 0_b) gegebenen Darstellung für gute Leiter $\varphi(t)$ auch bis zu grösseren Werten von t hin durchaus nicht klein gegen C. Ob die wegen der Annahme, dass $\varphi(t)$ klein sei, vernachlässigten Glieder auf die Berechnung einen erheblichen Einfluss haben könnten, ist nicht leicht zu ersehen.

Le Chatelier[3]) hat den Einfluss verschiedener Beimengungen auf das elektrische Leitvermögen des Eisens quantitativ zu bestimmen versucht. Er fand, dass ein Gehalt an Si das Leitvermögen stärker herabdrückt als ein gleicher Gehalt an C oder Mn. Dadurch erklärt sich die Aehnlichkeit der beiden Eisensorten FeWA2 und FeWA3, die sehr verschiedene Mengen von Kohlenstoff enthalten.[4]) Wäre nämlich der Einfluss der drei Bestandteile C, Si, Mn gleich, wenn sie in gleichen Mengen vorhanden sind, so würde die Erniedrigung

---

1) G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **13.** p. 416. 1881.
2) l. c. **9.** p. 16. 1880.
3) H. Le Chatelier, Compt. rend. **126.** p. 1709. 1898.
4) Vgl. Tab. V.

des Leitvermögens proportional dem Gesamtgehalt an C, Si, Mn sein. Dieser ist für FeWA2 bedeutend kleiner als für FeWA3 (0,90 gegen 1,17 Proc.). Da aber Si einen stärkeren Einfluss hat als C und ausserdem in FeWA2 mehr Phosphor und Schwefel enthalten ist, die freilich von geringerer Bedeutung sind, so erklärt sich die Gleichheit der Leitvermögen beider Eisensorten in befriedigender Weise. Das Verhältnis der beobachteten elektrischen Leitvermögen der vier Eisenstäbe FeWA14, 2, 3 und 4 ist

$$1:0{,}617:0{,}619:0{,}557.$$

Das entsprechende Verhältnis berechnet sich aus den Zahlenangaben von Le Chatelier, wenn man den Einfluss von Phosphor-, Schwefel- und Kupfergehalt vernachlässigt, wie folgt:

$$1:0{,}631:0{,}601:0{,}496.$$

Der Stab FeWA4 erwies sich übrigens bei der Bohrung der Löcher als bedeutend härter, wie die anderen.

Zum Schluss möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Warburg, für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die mir stets entgegengebrachte freundliche Teilnahme meinen herzlichsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 24. Juni 1900.)

4. *Ueber die Reflexion der Kathodenstrahlen; von H. Starke.*

---

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) hatte ich gezeigt, dass Kathodenstrahlen an festen Körpern eine diffuse Reflexion erleiden, und dass die reflectirten Strahlen elektrische Ladungen mit sich führen. Der Betrag dieser unter sonst gleichen Verhältnissen reflectirten Elektricitätsmenge erwies sich als verschieden für verschiedene Metalle. Schon die damaligen Messungen zeigten, was von vornherein nicht selbstverständlich war, dass der von einer gewissen auffallenden Kathodenstrahlenmenge reflectirte Bruchteil unter gleichen Versuchsbedingungen stets derselbe, und unabhängig von der Intensität der Kathodenstrahlen ist. Da die früheren Beobachtungen aber mit einigen Fehlern behaftet sind, auf welche ich im Laufe dieser Arbeit eingehen werde, da ferner auch damals die absoluten Reflexionscoefficienten nur nach einer indirecten Methode bestimmt waren, erschien es mir von Wichtigkeit, nunmehr direct und unter möglichster Berücksichtigung aller hier in Betracht kommenden Fehlerquellen, diese Grössen für einige Metalle zu ermitteln. Mit solchen Messungen verbunden ist zugleich die Bestimmung der Abhängigkeit der *Reflexion vom Entladungspotential*, bei welchem die Kathodenstrahlen entstehen.

2. Methode der Untersuchung.

Die directe Methode, den Reflexionscoefficienten eines Metalles — d. h. die Zahl, welche angiebt, welcher Bruchteil der auffallenden Kathodenstrahlen reflectirt wird — zu bestimmen, besteht darin, dass man, ausser der Intensität der auf den Reflector auftreffenden Kathodenstrahlen, auch diejenige der *gesamten* reflectirten Strahlenmenge misst. Als Maass für die Intensität der Strahlen wurde die mitgeführte Elektricitätsmenge gewählt. Wenn die erhaltenen Quotienten

---

1) H. Starke, Wied. Ann. **66**. p. 49. 1898.

aus den beiden eben genannten Intensitäten dann die Reflexionscoefficienten darstellen sollen, so ist stillschweigend angenommen — es soll gleich der Standpunkt der Emissionstheorie eingenommen werden —, dass ein Kathodenstrahlteilchen seine Ladung unverändert beibehält, solange es noch eine fortschreitende Bewegung hat, dass also ein Teilchen bei der Reflexion keine Elektricität abgiebt. Eine Anordnung für die experimentelle Ausführung dieser directen Methode wäre folgende (Fig. 1):

Ein Teil der in der Pfeilrichtung ankommenden Kathodenstrahlen passirt das enge Diaphragma des äusseren als elektrischer Schutz für die inneren Teile dienenden erdabgeleiteten Metallcylinders *a* und fällt, nachdem es noch durch die weitere Oeffnung des inneren Cylinders *b* hindurchgegangen, auf die reflectirende Metallfläche *R*. Dieser Reflector und der innere

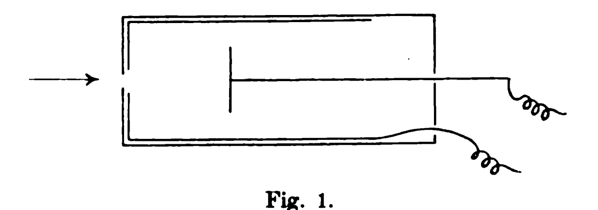


Fig. 1.

Cylinder sind durch je ein Galvanometer zur Erde geleitet. Alles, was von *R* reflectirt wird, gelangt an die innere Cylinderwandung. Zeigen die beiden Galvanometer die Stromintensitäten i_R (Reflectorstrom) und i_C (Cylinderstrom) an, so wäre $i_R + i_C$ die gesamte durch das Diaphragma pro Secunde eintretende Elektricitätsmenge, somit $i_C / i_R + i_C$ der Reflexionscoefficient. Eine solche Anordnung erwies sich aber als ohne weiteres nicht brauchbar; denn das Galvanometer, durch welches der innere Cylinder zur Erde abgeleitet war, zeigte stets Strom an, auch wenn der Reflector fehlte und das Kathodenstrahlenbündel auf diese Weise erst 8 cm hinter dem Ende des inneren Cylinders auf die Verschlussplatte des äusseren traf. Dieser Strom war zu stark, als dass er, wie man mit Benutzung meines früher gefundenen Wertes für Reflexion an Messing leicht berechnen kann, von den vom geschlossenen Ende des äusseren Cylinders reflectirten Strahlen

hätte herrühren können, er konnte auch nicht durch direct auffallende Strahlen veranlasst sein, da das Diaphragma des inneren 4 mm, das dicht davor befindliche des äusseren nur 1 mm Durchmesser hatte. Es rührte dieser Strom, welcher bei hoher Verdünnung schwächer wurde, vielmehr von Kathodenstrahlen her, welche durch das Gas zerstreut wurden. Diese Zerstreuung ist inzwischen von W. Kaufmann mit einer ähnlichen Anordnung zahlenmässig für einige Gase bestimmt worden.[1]) Der Strom war auch selbst dadurch nicht zu beseitigen, dass der Cylinder b bis auf 2 cm verkürzt wurde.

Es musste also eine Methode ersonnen werden, bei welcher sich diese durch das Gas bewirkte Zerstreuung eliminiren liess. Es ist dies möglich, ja sogar die Diffusion gleichzeitig mit der Reflexion am festen Körper zahlenmässig bestimmbar, wenn man in der obigen Anordnung den Reflector senkrecht zu seiner Fläche, also in der Cylinderaxe, in zu messender Weise verschiebbar macht. Nehmen wir an, durch das Diaphragma trete pro Secunde von Kathodenstrahlen transportirt, die Elektricitätsmenge Q_0 ein, so gelangt davon, wenn a den Abstand des Reflectors vom Diaphragma, und b den Zerstreuungscoefficienten des Gases, d. h. die von der Elektricitätsmenge 1 längs der Wegeinheit des Strahles zerstreute Quantität, bedeuten, auf den Reflector nur die Menge

$$S = Q_0 \, e^{-b a} = Q_0 \, (1 - b \, a).$$

Wir können in der Reihe für $e^{-b a}$ die Glieder mit höheren Potenzen von b als Factor fortlassen, da b klein ist (Kaufmann l. c.). Reflectirt wird von dieser Menge, wenn r das Reflexionsvermögen des Metalles ist, der Anteil

$$r \, S = r \, Q_0 \, (1 - b \, a)$$

absorbiert vom Reflector der Rest

$$(1 - r) \, S = Q_0 \, (1 - b \, a)(1 - r).$$

Es ist also der Cylinderstrom, welchen man misst gleich reflectirter Menge + zerstreuter Menge

$$C = Q_0 \, r \, (1 - b \, a) + Q_0 \, b \, a.$$

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. 69. p. 95. 1899.

Misst man nun diese Grösse für zwei Entfernungen a_1 und a_2, so erhält man

$$C_1 = Q_0 r - Q_0 b r a_1 + Q_0 b a_1$$
$$C_2 = Q_0 r - Q_0 b r a_2 + Q_0 b a_2$$

woraus folgt:

$$r = \frac{\frac{C_1}{Q_0} a_2 - \frac{C_2}{Q_0} a_1}{a_2 - a_1}$$

$$b = \frac{\frac{C_2}{Q_0} - \frac{C_1}{Q_0}}{(a_2 - a_1)(1 - r)}.$$

3. Beschreibung des Apparates.

Für die Ausführung der Messung dieser Grössen diente folgender Apparat (Fig. 2):

Eine 25 cm lange Glasröhre von 4 cm Durchmesser, in der Mitte durch ein Schliffstück in zwei Hälften auseinander nehmbar, setzt sich an seinem unteren Ende in ein Barometerrohr fort. Der oben erläuterte Apparat zur Reflexionsmessung konnte durch den Schliff hindurch leicht in den unteren Rohrteil eingesetzt und herausgenommen werden. Innerer Cylinder 6 cm lang, 3 cm Durchmesser. Aeusserer Cylinder 8,5 cm lang, 3,3 cm Durchmesser. Eintrittsöffnung für die Kathodenstrahlen im äusseren Cylinder 1 mm, im inneren Cylinder 4 mm Durchmesser. Zwischen innerem und äusserem Cylinder an den Diaphragmen befand sich eine 2 mm starke, centrisch durchbohrte Ebonitscheibe, die Cylindermäntel waren durch Ringe aus diesem Material voneinander isolirt. Die Zuleitung zum inneren Cylinder fand statt durch das Ansatzröhrchen *d* des Glasapparates, die zum äusseren durch das Quecksilber des Barometers. Der Reflector war an der langen gefirnissten Glasröhre *e* befestigt, durch welche hindurch eine Drahtleitung zu ihm führte. Er konnte so durch das Barometerrohr hindurch auf und ab verschoben, und die Grösse dieser

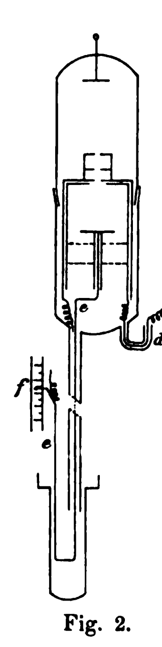


Fig. 2.

Verschiebung an einer Scala f abgelesen werden. Die gestrichelten Linien unterhalb der reflectirenden Fläche stellen zwei vom Reflector isolirte Metallscheiben dar, welche zu dessen Führung dienten. Der Messingrohraufsatz oberhalb der Eintrittsöffnungen der Cylinder erwies sich als nötig, um Leitung von der Kathode her durch die Kathodenstrahlbahn möglichst auszuschliessen. Er bestand aus einem zwei Diaphragmen enthaltenden kurzen Messingrohrstück, auf welches bei späteren Versuchen noch ein massiver Messingklotz mit einer Durchbohrung von 4 mm Durchmesser aufgelötet wurde. Alle Teile des gesamten Apparates waren zuerst aus Messing gearbeitet. Die vom Stiel abschraubbare Reflectorscheibe hatte bei den ersten Messungen einen Durchmesser von 2 cm. Es stellte sich bei den Anfangsmessungen heraus, dass mit diesem Apparat kleinere Werte für den Reflexionscoefficienten gefunden wurden, wenn der Reflector nahe am Eintrittsende der Cylinder sich befand, als bei grösserer Entfernung. Es ist dies, wie später (p. 85) gezeigt wird, aus der mehrfachen Reflexion zu erklären, welche bewirkt, dass ein Teil der an den Cylinder gegangenen Elektricität wieder zurück auf den Reflector gelangt. Um diese Fehlerquelle auf ein möglichst kleines Maass zu reduciren, wurde erstens für die Messungen der Reflector klein gewählt (1 cm Durchmesser) und zweitens der innere Cylinder aus Aluminium hergestellt, dessen Reflexionsvermögen kaum $^2/_3$ des Wertes für Messing erreicht.

Bei der Benutzung der beschriebenen Röhre, bei welcher die Verschiebung des Reflectors durch das Barometerrohr erfolgte, stellte sich noch eine Unannehmlichkeit heraus. Da die Metallteile sich bei geringem Druck dicht über Quecksilber befanden, überzogen sie sich nach nicht langer Zeit mit einer grauen Schicht dieses Metalles. Wenn nun auch auf Oberflächenbeschaffenheit des Reflectors bezüglich der Politur, wie ich in der citirten Arbeit zeigte, kein grosses Gewicht gelegt zu werden braucht, so muss doch sehr auf Abwesenheit fremder Substanz geachtet werden, da sich die Vorgänge in der äussersten Oberfläche abspielen, die Kathodenstrahlen nicht tief ins Metall eindringen. Es wurde deswegen die beschriebene Anordnung verlassen und für die definitiven Versuche eine Röhre hergestellt, bei welcher der Reflector magnetisch von

aussen verschoben werden konnte. Diese Anordnung, die in Fig. 3 dargestellt ist, hatte auch den Vorzug sehr viel grösserer Bequemlichkeit. Der Metallapparat passt mit Reibung in den weiten Teil (4 cm Durchmesser, 14 cm Länge) des Glasrohres, und ist durch einen Schliff einzusetzen und herauszunehmen. Die Führung des mit einer Glasröhre umkleideten Reflectorstieles bilden hier die zwei 4 mm starken Verschlussplatten des inneren und äusseren Cylinders. Das freie Ende des Stieles reicht bis in das lange Ansatzrohr des weiten Schliffes und ist dort in einen leicht im Rohr gleitenden Cylinder weichen Eisens eingeschraubt. Die elektrische Zuleitung erfolgt durch eine lange Spirale dünnen Drahtes. Mit Hülfe einer von aussen

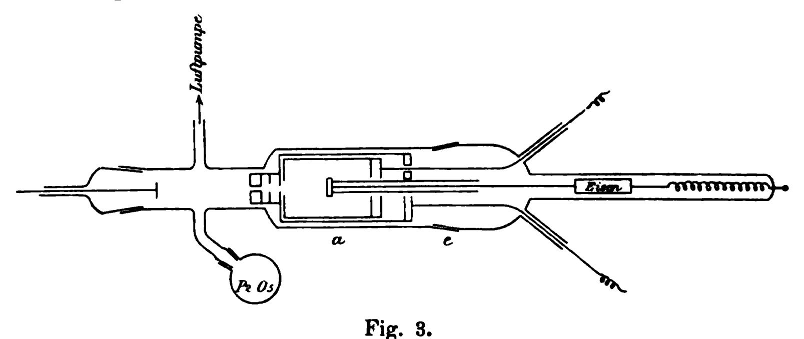


Fig. 3.

über das Rohr geschobenen Spule kann der Eisencylinder und damit der Reflector in jede beliebige, an einer aussen angeklebten Scala zu bestimmende Lage gebracht werden. Um den Abstand des Reflectors vom Diaphragma zu erhalten, ist von der Ablesung an der Scala diejenige abzuziehen, welche man macht, wenn der Reflector bis zum Anstossen an das Cylinderende verschoben wird. Die Zuleitung vom inneren und äusseren Cylinder nach aussen stellt sich bei Einsetzen des Schliffes von selbst her dadurch, dass sich Drahtenden in Messingröhrchen einschieben, welche in die zwei seitlichen Ansatzröhrchen eingekittet sind.

Die Anordnung für die elektrische Messung (Fig. 4) war die von Hr. Kaufmann angegebene, von Schwankungen im Laufe der Influenzmaschine unabhängige Differentialschaltung. Von dem inneren Cylinder und vom Reflector führt je eine Leitung durch die Rheostatenwiderstände W_C bez. W_R zur Erde,

während der äussere Cylinder mit dem einen Pol der Influenzmaschine direct zur Erde geleitet ist. Die dem Apparat zugewandten Enden dieser Widerstände sind durch ein d'Arsonvalgalvanometer miteinander verbunden. Ist Q_0 der gesamte Kathodenstrom, der durch das Diaphragma in den Cylinder eindringt, ferner C der durch Zerstreuung und Reflexion an den inneren Cylinder gelangende Teil, so ist der vom Reflector abgeleitete Strom $R = Q_0 - C$, und das Galvanometer bleibt in Ruhe, wenn

$$\frac{C}{Q_0 - C} = \frac{W_R}{W_C}.$$

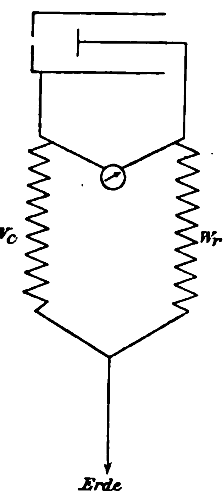


Fig. 4.

Der in die Formel p. 78 eingehende Quotient C/Q_0 ist dann gleich $W_R/W_R + W_C$.

Von den beiden Widerständen betrug der eine, W_R, in der Regel constant 6000 Ohm, während W_C variirt wurde. Das Galvanometer (System d'Arsonval von Siemens und Halske) hatte bei einem Widerstand von ca. 10000 Ohm eine Empfindlichkeit von etwa $5 . 10^{-10}$ Amp. Die Enden des Galvanometers konnten durch eine am Beobachtungsplatz befindliche Wippe vertauscht, und so die doppelte Genauigkeit der Nulleinstellung erzielt werden. Bei einem Widerstand $W_C = 6000$ Ohm war, ausser bei Messungen bei niedrigem Entladungspotential (unter 3500 Volt), wo der eintretende Kathodenstrom Q_0 schwach wird, ein Plus oder Minus von 100 Ohm mit einem halben bis ganzen Teilstrich (= 2 mm) Ausschlag verbunden, d. h. ein Unterschied von 1 Proc. im Verhältnis C/Q_0 wohl zu bemerken. Dass die aus den einzelnen Beobachtungen für die Reflexionscoefficienten erhaltenen Zahlen trotzdem nicht alle mit der hieraus für das Resultat folgenden Genauigkeit von ca. 3 Proc. übereinstimmen, liegt hauptsächlich daran, dass die beiden Messungen des Verhältnisses C/Q_0 bei verschiedenen Abständen a (vgl. p. 78) nicht gleichzeitig geschehen können, und sich zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen die Versuchsverhältnisse (Druck. Ent-

ladungspotential und damit die Zerstreuung) meist ein wenig geändert haben. Sämtliche Leitungen waren, was bei Arbeiten mit in gleichem Zimmer laufender Influenzmaschine unbedingt notwendig ist, vollkommen geschützt angelegt. Die Drähte waren durch abgeleitete Messingröhren gezogen, Galvanometer und Rheostatenkästen standen in Drahtnetzbehältern. Es wurde so erreicht, dass man an beliebiger Stelle lange Funken mit der Influenzmaschine erzeugen konnte, ohne dass der Galvanometerzeiger im mindesten zuckte, während er ohne genügende Schutzvorrichtung heftig hin und herschwankte. Zum Ueberfluss wurde dann auch noch Maschine und Hochspannungsleitung mit metallischem Schutz umgeben.

4. Besprechung der anzubringenden Correctionen.

Der bei der Messung sich ergebende Quotient $W_R / W_R + W_C$ (vgl. p. 81) stellt noch nicht ganz den gesuchten Quotienten C / Q_0 dar, sondern bedarf dazu noch einiger Correctionen.

Die Ursachen dieser Correctionen liegen in Folgendem:

a) Von den am Reflector zurückgeworfenen Strahlen gelangen nicht alle an den Cylinder, sondern gehen einige durch das Eintrittsdiaphragma verloren.

b) Durch mehrfache Reflexion geht dem Cylinder ein Teil der Strahlen verloren, nämlich diejenigen, welche wieder an den Reflector zurückgelangen.

c) Ein Teil der zerstreuten Strahlen gelangt nicht an den Cylinder, sondern geht

α. an den Reflector,

β. durch das Eintrittsdiaphragma verloren.

Zur Berechnung der Correctionen wurde angenommen, dass die Reflexion nach allen Seiten hin gleichmässig erfolge. Dies wurde gethan, obwohl Hr. Campbell-Swinton[1]) gefunden hat, dass in Richtung der spiegelnden Reflexion ein Maximum der Reflexion sich zeigt. Diese räumlichen Unterschiede in der Reflexion sind nicht sehr bedeutend; man kann dies schon an jeder Röntgenröhre sehen; solche Röhren leuchten, wenn sie kugelförmig sind, in der ganzen durch das emittirende Blech begrenzten Halbkugel gleichförmig und

1) Campbell-Swinton, Proc. Roy. Soc. 64. p. 395. 1899.

zeigen keine besondere Fluorescenzhelligkeit in Richtung der spiegelnden Reflexion.

Um den hieraus gezogenen Schluss auf eine gleichmässig diffuse Reflexion der Kathodenstrahlen zu rechtfertigen, habe ich Versuche darüber angestellt, ob etwa ein wesentlicher Anteil der mit der Ebene der Antikathode abschneidenden Fluorescenz von Röntgenstrahlen herrührt. Wäre dies nämlich der Fall, so würden Unterschiede in der Reflexion der Kathodenstrahlen nicht deutlich sichtbar werden können. Zuerst versuchte ich, was anscheinend meist nicht bekannt ist, ob Röntgenstrahlen überhaupt Glas zur Fluorescenz bringen. Es zeigte sich, dass Glasröhren in der Nähe von lichtdicht eingeschlossenen Röntgenröhren in der That deutlich leuchten, stärker noch, wenn sie mit fester Kohlensäure abgekühlt werden, dagegen gar nicht in erhitztem Zustande. Sehr viel stärker als das gewöhnliche Glas der Biegeröhren fluorescirt Uranglas. Man kann nun leicht zu der Vermutung kommen, dass eine im Innern der Röhre wohl vorhandene, aber vom Glas der Vacuumröhre absorbirte Röntgenstrahlengattung dieselbe zu hellem Fluoresciren bringen könnte. Es scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein; denn die in der Antikathodenebene liegende Fluorescenzgrenze erleidet bei Annäherung eines Magneten, je nach seiner Stellung, nach der hellen bez. dunklen Seite hin Ausbuchtungen, welche die gleiche Helligkeit zeigen, wie der dunkle bez. helle Teil der Röhre. Diese Ausbuchtungen finden auch in dem Sinne statt, in welchem von der Antikathode nach der Glaswand gerichtete Kathodenstrahlen abgelenkt werden würden.

Wenn übrigens in Richtung der spiegelnden Reflexion, welche bei dem für die Reflexionsmessungen benutzten Apparat wie die Einfallsrichtung normal zu dem Reflectorblech ist, eine stärkere Reflexion stattfinden sollte, so müsste man auch einen grösseren Cylinderstrom und damit einen grösseren Wert für die Reflexion erhalten, wenn man den Reflector um ein geringes neigt, sodass die in Richtung maximaler Reflexion zurückgeworfenen Strahlen nicht durch das Diaphragma verloren gehen, sondern auf den Cylinder fallen. Dieser Versuch wurde mit dem Aluminiumreflector gemacht. Wie die auf p. 85 stehenden Tabellen lehren, zeigt sich kein Unterschied.

Es ist dies ein Argument mehr dafür, dass die Unterschiede in der Reflexion nur geringe sein können. Soviel um die genügende Berechtigung zu der Annahme gleichmässig diffuser Reflexion für die Berechnung der übrigens nur 1 bis 2 Proc. betragenden Correctionen darzuthun.

a) Verlust reflectirter Strahlen durch das Eintrittsdiaphragma.

Von der Reflectormitte, wo das Kathodenstrahlenbündel auftrifft, gesehen erscheint das kreisrunde Diaphragma des inneren Cylinders, welches den Radius $\varrho = 2$ mm besitzt, unter dem räumlichen Gesichtswinkel

$$\omega = \int_0^{\varphi_0} 2\pi \sin\varphi \, d\varphi = 2\pi(1 - \cos\varphi_0) = 2\pi\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + \varrho^2}}\right).$$

φ_0 ist der Winkel, den eine vom Rand des Diaphragmas nach der Reflectormitte gezogene Gerade mit der Axe bildet. a ist der senkrechte Abstand des Reflectors von der Oeffnung. Von der gesamten reflectirten Menge Q geht verloren

$$\frac{Q}{2\pi} \cdot \omega = Q\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + \varrho^2}}\right).$$

An den Cylinder geht also anstatt Q die Menge

$$Q \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + \varrho^2}}.$$

Der gemessene Cylinderstrom setzt sich zusammen aus dieser Menge und der durch Zerstreuung an ihn gelangenden Elektricitätsmenge. Von dieser geht auch durch das Diaphragma ein Teil verloren. Da aber bis zu einer Entfernung x, welche gleich ist der Entfernung der Diaphragmen des inneren und äusseren Cylinders, (diese betrug 2 mm) der Zerstreuungsverlust durch einen ebenso grossen Zuwachs von aussen compensirt wird, so findet dieser Verlust seine genügende Berücksichtigung, wenn die oben angegebene Correction für Q auch an der zerstreuten Menge angebracht, d. h. die Correction auf den ganzen Cylinderstrom, der sich aus beiden zusammensetzt, ausgedehnt wird. Das, was wir messen, ist das Verhältnis W_R / W_C (vgl. p. 81). Dieses entspricht nach dem eben Ausgeführten der Grösse

$$\frac{C \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + \varrho^2}}}{R}.$$

Um also den Quotienten C/R und damit den gesuchten Quotienten

$$\frac{C}{Q_0} = \frac{C}{C + R}$$

zu erhalten, muss man den gemessenen Quotienten W_R / W_Q multipliciren mit

$$\frac{\sqrt{a^2 + \varrho^2}}{a}.$$

Da $\varrho = 0,2$ cm, so berechnet sich diese Grösse, und damit die procentuale Correction für verschiedene a, wie folgt:

	$\frac{\sqrt{a^2 + \varrho^2}}{a}$	Corr. in Proc.
$a = 1$ cm	1,02	+ 2
$a = 2$	1,005	+ 0,5
$a = 3$	1,002	+ 0,2
$a = 4$	1,001	+ 0,1

b) Berücksichtigung zweimaliger Reflexion.

Von den auf den Cylinder treffenden Kathodenstrahlen wird ein durch das Reflexionsvermögen des Cylindermetalles gegebener Bruchteil wieder diffus zurückgeworfen, und von diesem Teil gelangen einige wiederum an den Reflector zurück. Wie schon gesagt, wurde, um den hierdurch bedingten Fehler klein zu machen, der Reflector von geringem Durchmesser und als Cylindermetall Aluminium gewählt. Es lässt sich die Correction genau nur äusserst complicirt durchführen, da der Oeffnungswinkel, unter welchem der Reflector von Punkten aus erscheint, welche seitlich von der Axe liegen, schwer zu berechnen ist. Er ist für solche Punkte jedenfalls kleiner als für gleichweit von der Reflectormitte entfernte Punkte in der Axe. Um einen Begriff von der etwaigen Grösse dieser Correction zu erhalten, habe ich dieselbe ausgerechnet unter der Annahme, der räumliche Winkel sei überall gleich dem, unter welchem von der Diaphragmenmitte aus der Reflector erscheint. Die so erhaltene Correction wird bei weitem zu gross sein.

Der räumliche Winkel vom Diaphragma aus ist

$$\omega = 2\pi\left(1 - \frac{a}{\sqrt{a^2 + P^2}}\right),$$

wo P der Radius des Reflectors, a wieder sein Abstand vom Cylinderende ist. Von der auf den Cylinder fallenden Menge C wird also an den Reflector zurückgegeben die Menge

$$\frac{C}{2\pi}\cdot 2\pi\left(1-\frac{a}{\sqrt{a^2+P^2}}\right)\cdot r' = C\left(1-\frac{a}{\sqrt{a^2+P^2}}\right)r'$$

wenn r' das Reflexionsvermögen des Cylindermetalles.

Anstatt der Grösse C erhalten wir also als Cylinderstrom

$$C' = C - C\left(1-\frac{\sqrt{a^2+P^2}}{a}\right)r' = C\left(1-r'\left(1-\frac{a}{\sqrt{a^2+P^2}}\right)\right).$$

Um den gleichen Betrag, der dem Cylinder verloren geht, wird der Reflectorstrom R vergrössert, es bleibt also in dem zu berechnenden Quotienten

$$\frac{C}{C+R}=\frac{C}{Q_0}$$

der die gesamte eintretende Menge Q_0 darstellende Nenner ungeändert. Man hat folglich an Stelle des gemessenen Quotienten

$$\frac{W_R}{W_R+W_C}=\frac{C'}{Q_0}$$

zu setzen

$$\frac{C}{Q_0}=\frac{W_R}{W_R+W_C}\cdot\frac{1}{1-r'\left(1-\frac{a}{\sqrt{a^2+P^2}}\right)},$$

d. h. den gemessenen Quotienten mit dem Factor

$$\frac{1}{1-r'\left(1-\frac{a}{\sqrt{a^2+P^2}}\right)}=k$$

zu multipliciren.

Dieser Factor beträgt für den angewandten Apparat (Aluminiumcylinder), für welchen $r' =$ ca. 0,3, $P = 0,5$ für verschiedene Entfernungen a:

	k	Corr. in Proc. weniger als
$a = 1$ cm	1,034	3,4
$a = 2$	1,009	0,9
$a = 3$	1,003	0,3

Da diese Correctionen jedenfalls viel zu gross sind, wurde an den Messungen die Hälfte derselben angebracht, was den Verhältnissen etwa nahe kommen wird. Die Correctionen sind übrigens' bei dem angewandten Apparat, wie ersichtlich,

so gering, dass sie auf das Resultat ohne wesentlichen Einfluss sind, zumal bei Messungen, bei welchen, wie es in der Regel der Fall, $a = 2$ cm und grösser war. Deshalb ist auch eine Berücksichtigung weiterer mehrfacher Reflexionen überflüssig. In dem Capitel, in welchem ich die Messungen mitteile, werde ich auch einige Beobachtungen mit dem ersten benutzten Apparat angeben, bei welchem der Reflector 2 cm Durchmesser hatte, und der innere Cylinder aus Messing bestand. Hier war der Einfluss der doppelten Reflexion ein bedeutender, setzte, wie die Werte für r in Tab. V zeigen, dieselben um mehr als 10 Proc. herab. Die Anbringung der Hälfte der für die Dimensionen dieses Apparates nach obiger Formel berechneten Correction brachte die Zahlen auf den richtigen Wert (vgl. Tab. Va auf p. 94).

c) Berücksichtigung des Umstandes, dass ein Teil der zerstreuten Strahlen an den Reflector gelangt.

α. Eine genaue Berücksichtigung dieses Umstandes erfordert eine neue Ableitung der Formel für r auf p. 78, weil an Stelle des dortigen, die gesamte auf der Strecke a zerstreute Menge darstellenden Ausdruckes $Q_0\, b\, a$ ein Integral einer mit dem Orte veränderlichen Function über die Strecke a tritt. Es wird auf der Strecke dx zerstreut die Menge

$$dA = b\, Q_0\, e^{-bx}\, dx.$$

Hiervon gelangt an den Cylinder der Bruchteil $dA(\omega_x / 4\pi)$, an den Reflector der Teil $dA(\varphi_x / 4\pi)$, wo ω_x und φ_x die räumlichen Winkel des Cylinders bez. Reflectors von der Stelle des Wegelementes dx aus sind. Beide ergänzen sich zu 4π, d. h.

$$\omega_x + \varphi_x = 4\pi.$$

Die überhaupt an den Cylinder bez. Reflector durch Zerstreuung gelangenden Mengen sind die Integrale dieser Ausdrücke von 0 bis a genommen:

$$\text{Cylinder} \quad \frac{b\, Q_0}{4\pi} \int_0^a e^{-bx} \,.\, \omega_x\, dx$$

$$\text{Reflector} \quad \frac{b\, Q_0}{4\pi} \int_0^a e^{-bx} \,.\, \varphi_x\, dx.$$

Der räumliche Winkel des Reflectors von einem Punkte, der die Entfernung x vom Diaphragma hat, ist aber

$$\varphi_x = 2\pi \int_0^{\varphi_0} \sin\varphi \, d\varphi = 2(1 - \cos\varphi_0) = 2\pi\left(1 - \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right),$$

also ist

$$\omega_x = 2\pi\left(1 + \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right).$$

Obige Ausdrücke sind daher identisch mit folgenden, wenn man noch $e^{-bx} = 1 - bx$ setzt:

$$\text{Cylinder} \quad \frac{b Q_0}{2} \int_0^a (1 - b x)\left(1 + \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right) d x$$

$$\text{Reflector} \quad \frac{b Q_0}{2} \int_0^a (1 - b x)\left(1 - \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right) d x.$$

An den Reflector überhaupt gelangt also die eintretende Menge Q_0 abzüglich des an den Cylinder gehenden Teiles der zerstreuten Menge, d. h.

$$R' = Q_0 - c = Q_0 - \frac{b Q_0}{2} \int_0^a (1 - b x)\left(1 + \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right) dx.$$

Reflectirt wird davon der Teil $r R'$, absorbirt $(1 - r) R'$. Daher ist diejenige Grösse, welche wir messen als Reflectorstrom:

$$R = \left[Q_0 - \frac{b Q_0}{2} \int_0^a (1 - b x)\left(1 + \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right) dx\right](1 - r),$$

als Cylinderstrom:

$$C = r Q_0 + (1 - r)\frac{b Q_0}{2} \int_0^a (1 - b x)\left(1 + \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right) d x.$$

Die Summe beider ergiebt sich gleich der gesamten eintretenden Elektricitätsmenge

$$R + C = Q_0.$$

Wenn man diesen Ausdruck für den Cylinderstrom vergleicht mit demjenigen auf p. 77, so sieht man, dass man bei Berücksichtigung der eben besprochenen Verhältnisse dort an Stelle von a zu setzen hat:

$$A = \tfrac{1}{2}\int_0^a (1 - b\,x)\left(1 + \frac{a - x}{\sqrt{P^2 + (a - x)^2}}\right) d\,x\,.$$

Da in dem Ausdruck für den Cylinderstrom diese Grösse mit b multiplicirt vorkommt, so können, weil b^2 zu vernachlässigen ist, die Teile von A, in welchen b als Factor vorkommt, fortgelassen werden. Es bleibt dann übrig

$$A = \tfrac{1}{2}\,(a - P + \sqrt{a^2 + P^2}).$$

Aus diesem Ausdruck ist ersichtlich, dass für zu vernachlässigendes P, d. h. bei kleinem Reflector, $A = a$ wird oder die Correction fortfällt.

Der Cylinderstrom wird also:

$$C = r\,Q_0 + (1 - r)\,Q_0\,b\,A = r\,Q_0 + \frac{1 - r}{2}\,Q_0\,b\,(a - P + \sqrt{a^2 + P^2}).$$

Die Grösse, welche mit den Rheostaten gemessen wird, ist

$$\frac{W_B}{W_B + W_C} = \frac{C}{Q_0}\,;$$

sie ist für eine Entfernung a_1 des Reflectors von der Endwand des Cylinders:

$$\frac{C_1}{Q_0} = r + \frac{1 - r}{2}\,b\,a_1 - \frac{1 - r}{2}\,b\,P + \frac{1 - r}{2}\,b\sqrt{P^2 + a_1^2}$$

und für eine Entfernung a_2:

$$\frac{C_2}{Q_0} = r + \frac{1 - r}{2}\,b\,a_2 - \frac{1 - r}{2}\,b\,P + \frac{1 - r}{2}\,b\sqrt{P^2 + a_2^2}\,.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{C_2 - C_1}{Q_0} = \frac{1 - r}{2}\,b\,[a_2 - a_1 + \sqrt{P^2 + a_2^2} - \sqrt{P^2 + a_1^2}].$$

Also ist

$$\frac{C_1}{Q_0} = r + \frac{C_2 - C_1}{Q_0}\cdot\frac{a_1 - P + \sqrt{P^2 + a_1^2}}{a_2 - a_1 + \sqrt{P^2 + a_2^2} - \sqrt{P^2 + a_1^2}} = r + \frac{C_2 - C_1}{Q_0}\,.\,n.$$

Hier ist n für Messungen mit zwei gegebenen Entfernungen eine Constante. Nach dieser Formel berechnet sich

$$r = \frac{C_1}{Q_0} - \frac{C_2 - C_1}{Q_0} \cdot n,$$

wo

$$n = \frac{a_1 - P + \sqrt{P^2 + a_2^2}}{a_2 - a_1 + \sqrt{P^2 + a_2^2} - \sqrt{P^2 + a_1^2}}.$$

Was die Berücksichtigung der eben ausgeführten Correction ausmacht, erkennt man deutlich, wenn man den Versuch so einrichtet, dass $a_2 = 2\,a_1$ ist. Dann lautet nämlich die auf p. 78 befindliche uncorrigirte Formel für r

$$r = \frac{2\,C_1}{Q_0} - \frac{C_2}{Q_0} = \frac{C_1}{Q_0} - \frac{C_2 - C_1}{Q_0}.$$

Der Vergleich mit der eben erhaltenen corrigirten Formel zeigt, dass bei dieser nur zu dem zweiten Gliede der Factor n hinzutritt.

Beispielsweise war für $a = 1$ cm gefunden

$$\frac{C_1}{Q_0} = 0{,}463,$$

für $a = 2$ cm

$$\frac{C_2}{Q_0} = 0{,}475.$$

Ohne diese letzte Correction folgt hieraus

$$r = 0{,}463 - 0{,}012 = 0{,}451,$$

dagegen mit Berücksichtigung derselben:

$$r = 0{,}463 - 0{,}012 \,.\, 0{,}84 = 0{,}453.$$

Diese Messung war bei einem geringen Druck, dem Entladungspotential $V = 7000$ Volt ausgeführt, wo die Zerstreuung nur gering ist. Es folgt aus den angegebenen Zahlen

$$b = \frac{0.012}{0{,}55} = 0{,}022$$

(Formel für b auf p. 78). Wenn die Zerstreuung grösser ist und mit ihr die Differenz $C_2 - C_1 / Q_0$, so wird auch die Correction in demselben Verhältnisse grösser. Die Bestimmungen von r sind aber sämtlich bei Drucken ausgeführt, bei denen b kleiner als 0,04 war.

β. Der letzte Umstand, der Berücksichtigung benötigt, nämlich der, dass ein Teil der zerstreuten Strahlen durch das Eintrittsdiaphragma verloren geht, ist in dem Abschnitt a) auf p. 84 mitbehandelt.

Zusammenfassung aller Correctionen.

Aus den gemessenen Grössen W_R und W_C berechnet sich unter Berücksichtigung aller eben besprochenen Correctionen die Grösse r nun folgendermaassen.

1. Erst wird W_R infolge Correction *a* je nach dem Reflectorabstand um die auf p. 85 angegebenen Procente vergrössert.

2. Dann wird $W_R / W_R + W_C$ mit dem corrigirten W_R-Wert gebildet und dieser Quotient gemäss Correction *b* in der auf p. 86 angegebenen Weise vergrössert.

3. Mit den so für zwei Entfernungen gewonnenen Quotienten C_1 / Q_0 und C_2 / Q_0 wird nach der auf p. 90 angegebenen Formel n und damit r ausgerechnet.

Der Zerstreuungscoefficient b berechnet sich unter Zugrundelegung des gewonnenen Wertes für r nach der Formel auf p. 78.

5. Ausführung der Versuche.

Eine Unannehmlichkeit bei der Ausführung der Versuche, welche die Genauigkeit der Beobachtung erschwerte, war die durch den Strom bewirkte Auslösung occludirter Gase aus den Metallteilen des Apparates. Diese war nach Auseinandernehmen desselben zwecks Einführung eines neuen Reflectors immer besonders gross und wurde nach längerem Betrieb der Röhre erst kleiner. Deswegen wurden Messungen erst angestellt, nachdem unter andauerndem Pumpen mit einem Inductorium während mehrerer Stunden kräftige Entladungen durch die Röhre gesandt waren. Da es sich zeigte, dass nach längerem Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein Metall, und, wie es mir schien, besonders schnell bei Kupfer, sich die Oberfläche desselben veränderte (man konnte nach längerer Benutzung der Röhre auf dem Reflector immer das kreisrunde Diaphragma dunkel auf hellerem Grunde abgebildet sehen), so wurden hierbei die Kathodenstrahlen magnetisch abgelenkt. Nachdem die Röhre so vorbereitet war, wurden nun die Messungen so ausgeführt, dass möglichst schnell hintereinander der Quotient C / Q_0 für zwei Entfernungen a bestimmt wurde. Der Gasdruck und mit ihm das Entladungspotential durfte sich in der Zeit dieser Beobachtungen nicht wesentlich ge-

ändert haben. Es ist zwar, wie die Versuchsresultate zeigen werden, der Reflexionscoefficient unabhängig von beiden, doch geht in die Messungen die mit beiden variirende Zerstreuung ein. Die Tabellen zeigen in den Werten der Zerstreuungscoefficienten deswegen auch keine besonders schöne Uebereinstimmung. Es sind dies ja aber auch nur nebenhergehende Bestimmungen, welche auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können. Es zeigte sich übrigens, dass die Versuche nicht schnell hintereinander für zwei Reflectorabstände gemacht zu werden brauchten, sondern dass es genügte, erst mit hohem Entladungspotential anfangend eine Versuchsreihe bei allmählich von selbst steigendem Druck und fallendem Entladungspotential für einen Reflectorabstand, nachher nach neuem Evacuiren dieselbe Versuchsreihe für eine andere Grösse dieser Entfernung zu machen, und durch Combination dieser beiden Messungsreihen r zu berechnen. Solche Reihen, für einen Abstand a hintereinander ausgeführt, stimmten nämlich überein. In dieser Weise sind die Versuche bequemer auszuführen.

6. Versuchsresultate.

Im Folgenden sind einige der für Aluminium und Kupfer, wo nicht besonders bemerkt, mit dem neueren Apparat II erhaltenen Versuchsreihen wiedergegeben. Die Zahlen für die Verhältnisse C/Q_0 sind mit den Correctionen versehen, r nach der corrigirten Formel (p. 90) aus diesen berechnet.

V ist das Entladungspotential in Volt,

$W_{C_{1,2}}$ sind die Stöpselwiderstände in Ohm, durch welche der Cylinder,

W_R derjenige, durch welchen der Reflector zur Erde abgeleitet war. Letzterer für jede Versuchsreihe constant.

Ueber den Werten W_C ist der Reflectorabstand a angegeben, bei welchem sie erhalten wurden.

C_1/Q_0, C_2/Q_0 sind die aus diesen Widerständen berechneten Quotienten.

b ist der aus Formel p. 78 berechnete Zerstreuungscoefficient.

n ist der für zwei bestimmte Entfernungen a constante Factor p. 90.

Tabelle I.

Aluminium. $W_R = 3000$, $n = 0{,}835$. Luft.

$V.10^{-3}$	$a = 1$ cm W_{C_1}	$a = 2$ cm W_{C_2}	$\frac{C_1}{Q_0}$	$\frac{C_2}{Q_0}$	$100\,r$	b
4,0	6800	5800	0,314	0,340	29,2	0,037
5,4	7300	6300	0,299	0,323	27,9	0,034
6,6	7400	6700	0,297	0,309	28,7	0,017
7,4	7900	7300	0,283	0,291	27,6	0,011
10,0	8300	7900	0,273	0,275	27,1	0,003
				Mittel	28,1	

Tabelle II.

Aluminium. $W_R = 3000$, $n = 0{,}897$. Wasserstoff.

$V.10^{-3}$	$a = 2$ cm W_{C_1}	$a = 4$ cm W_{C_2}	$\frac{C_1}{Q_0}$	$\frac{C_2}{Q_0}$	$100\,r$	b
4,0	5800	4800	0,340	0,385	30,0	0,032
5,4	6300	5500	0,323	0,353	29,6	0,022
6,6	6800	6500	0,306	0,316	29,7	0,007
7,4	7200	7000	0,294	0,300	28,9	0,004
8,4	7500	7300	0,285	0,294	28,0	0,004
9,5	7500	7400	0,285	0,289	28,1	0,003
11,0	7800	7800	0,278	0,278	27,8	—
				Mittel	28,9	

Tabelle III.

Aluminium. $W_R = 3000$, $n = 0{,}897$. Luft.

Reflector um etwa 30° gegen die Strahlenrichtung geneigt.

$V.10^{-3}$	$a = 2$ cm W_{C_1}	$a = 4$ cm W_{C_2}	$\frac{C_1}{Q_0}$	$\frac{C_2}{Q_0}$	$100\,r$	b
3,8	6500	5400	0,319	0,356	28,6	0,026
4,0	6700	5700	0,310	0,345	28,0	0,022
5,0	6700	6000	0,311	0,333	29,1	0,016
5,6	6900	6200	0,306	0,326	28,8	0,014
6,6	7200	6400	0,296	0,319	27,5	0,016
8,0	7500	6700	0,290	0,310	27,2	0,014
				Mittel	28,2	

Tabelle IV.

Kupfer.

$V.10^{-3}$	$a = 2,62$ cm $\frac{C_1}{Q_0}$	$a = 3,90$ cm $\frac{C_2}{Q_0}$	$100\,r$	b
3,6	0,460	0,480	42,3	0,028
4,5	0,481	0,500	45,1	0,027
5,6	0,484	0,500	45,4	0,023
6,1	0,484	0,502	45,1	0,026
6,2	0,483	0,502	44,8	0,027
6,5	0,480	0,495	45,2	0,022
6,9	0,476	0,490	45,0	0,020
8,0	0,470	0,480	45,1	0,014
		Mittel:	45,1	

Tabelle V.

Kupfer.

Apparat I. Reflectordurchmesser 2 cm. Es war hier W_C constant gelassen und W_R variirt worden. $W_C = 5000$, $n = 0,77$.

$V.10^{-3}$	$a = 1$ cm W_{R_1}	$a = 2$ cm W_{R_2}	$\frac{C_1}{C_0}$	$\frac{C_2}{Q_0}$	$100\,r$
5,5	3800	4420	0,431	0,469	40,2
7,3	3880	4390	0,437	0,468	41,3
9,3	3910	4260	0,438	0,461	42,0
9,5	3900	4220	0,438	0,456	42,4
11	3780	4170	0,431	0,455	41,3
				Mittel:	41,4

Tabelle Va.

Kupfer. (Aus Tab. V umgerechnet.)

$V.10^{-3}$	$a = 1$ cm $\frac{C_1}{Q_0}$	$a = 2$ cm $\frac{C_2}{Q_0}$	$100\,r$
5,5	0,461	0,478	44,8
7,3	0,468	0,477	46,1
9,3	0,469	0,470	46,8
9,5	0,469	0,465	46,6
11	0,461	0,464	45,9
		Mittel:	46,0

Tabelle VI.

$V.10^{-8}$	W_R	W_C	$\frac{C}{Q_0}$
3,5	2000	2500	0,444
3,5	3000	3800	0,441
3,5	4000	5100	0,440
3,5	7000	8900	0,440

7. Discussion der Versuchsresultate.

1. Aus allen Tabellen sieht man, dass mit kleiner werdendem ıtladungspotential, d. h. wachsendem Druck und grösserer ırstreuung der Quotient C/Q_0, d. h. der Cylinderstrom im Ver- ›ich zum Reflectorstrom grösser wird. Desgleichen die fferenz der Quotienten C/Q_0 für zwei verschiedene Reflector- stände *a*.

2. *Dagegen bleibt r unverändert;* es lässt sich kein wesent- her Gang erkennen.

3. Tab. II zeigt, dass eine andere Gasfüllung auch ohne nfluss ist. Die Zerstreuungswerte *b* sind bei hohem Ent- dungspotential am Anfang der Messung klein. Am Ende r Messung hat wegen der frei gewordenen Gase *b* wieder inen gewöhnlichen Wert.[1])

4. Tab. III zeigt die auf p. 83 erwähnte Probe, ob eine gelmässige Reflexion etwa einen besonders grossen Verlust flectirter Strahlen durch das Eintrittsdiaphragma zurück ›rursacht. Es ist hiervon nichts zu bemerken, da C/Q_0 und nicht grösser sind.

5. Tab. V giebt eine der mit dem ersten Apparat erhaltenen essungsreihen wieder. Die sehr viel stärkere doppelte Re- ›xion bewirkt hier eine Vergrösserung des Reflectorstromes, ımit eine scheinbare Verkleinerung von *r*. Wenn man aber ıch hier, wie es in Tab. Va geschehen ist, die Hälfte der ›h nach p. 86 berechnenden maximalen Correction, die sich für = 1 cm zu 15 Proc. für $a = 2$ cm zu 4 Proc. ergiebt, anbringt, steigen die Werte von *r* etwa auf die mit dem neuen

---

1) Die Zahlen der einzelnen Tabellen sind nach steigendem Entladungs- tential angeordnet, also in umgekehrter Reihenfolge als beobachtet wurde.

Apparat erhaltene Grösse. (Es ist in die dortige Correctionsformel einzusetzen $r' = 0,45$ [Reflexion v. Messing], $P = 1$ cm.) Für grössere Reflectorabstände a wird der Einfluss der zweimaligen Reflexion kleiner, mithin die erhaltenen Werte für r grösser. Solche wurden für $a_1 = 2$, $a_2 = 3$ cm erhalten zu $100\,r = 42,9$, $43,3$, $44,0$, $43,0$.

6. Die Messungen wurden bei Entladungspotentialen über 4000 Volt angestellt, weil unterhalb dieser Grenze sich nicht recht regelmässige Resultate erzielen liessen. Die Quotienten C/Q_0 und der Wert von r wurden kleiner, woraus auf ein Grösserwerden des Reflectorstromes im Verhältnis zum Cylinderstrom zu schliessen ist. Es liegt dies voraussichtlich daran, dass trotz der mehrfachen Diaphragmen und des langen Messingcanales, die die Kathodenstrahlen passiren mussten, ehe sie in den Apparat eintraten, doch noch geringe Leitung von der Kathode her stattfand. Die oberste Reihe in Tab. IV zeigt diesen Effect. Bei 3600 Volt erhielt man schon $r = 0,423$. Da der innere Cylinder durch einen Widerstand von einigen Tausend Ohm zur Erde geleitet ist, befindet er sich auch auf einem Potential > 0. Es wurde deshalb versucht, ob ihm etwa Elektricität durch das leitende Gas an den äusseren Cylinder verloren geht. Dies müsste zur Folge haben, dass bei verschiedenen Werten von W_C ein verschiedener Wert für das Verhältnis C/Q_0 erhalten würde. Es ist dies, wie Tab. VI zeigt, nicht der Fall.

7. Aus Messungsreihen, welche ich nicht alle hier wiedergebe, wurden als Mittelwerte erhalten für

Aluminium 28,9, 28,0, 28,2, 27,5, 28,3. **Gesamtmittel $r = 28,2$.**
Kupfer 45,1, 45,9, 45,3, 45,6. **Gesamtmittel $r = 45,5$.**

Die Zahlen sind grösser als diejenigen, welche ich nach der indirecten Methode früher erhielt. Es liegt dies daran, dass mancherlei Fehlerquellen damals nicht berücksichtigt wurden. Als solche sind hauptsächlich zu nennen: die mehrfache Reflexion und besonders zweitens, dass die Messungen in einem Glasballon und nicht im Metallgehäuse vorgenommen wurden. Auf diese Weise kann ein grosser Teil der an die Glaswände transportirten Elektricität auf irgend eine Weise an den Re-

flector zurückgelangt sein, was eine Vergrösserung des Reflectorstromes und damit eine Verkleinerung des für r gefundenen Wertes zur Folge hat. In der That ergab auch die Wiederholung der damaligen Versuche mit einer Röhre, bei welcher diese Fehlerquellen beseitigt waren, mit den oben genannten Resultaten übereinstimmende Werte für r. In dem folgenden Abschnitt 8 sollen diese Messungen beschrieben werden.

8. Vergleichung der Reflexionsvermögen von Kupfer und Aluminium nach anderer Methode.

Fällt auf ein Metallblech, welches durch ein Galvanometer zur Erde geleitet ist, von Kathodenstrahlen transportirt pro sec. die Elektricitätsmenge Q auf, so ist der Strom, welchen man im Galvanometer misst

$$R = Q(1 - r)$$

wo r das Reflexionsvermögen des Metalles ist. Ersetzt man nun das Metall durch ein anderes mit dem Reflexionsvermögen r', so ist der Strom jetzt

$$R' = Q(1 - r').$$

Aus beiden Ausdrücken folgt durch Division:

$$\frac{R}{R'} = \frac{1-r}{1-r'}$$

und weiter:

$$r' = r + \frac{R-R'}{R}(1-r).$$

Wenn man sich also eine Vorrichtung herstellt, mit welcher man zwei Metalle schnell ihre Lage vertauschen lassen kann, so ist ersichtlich, dass man, wenn man noch ein Metall besitzt, dessen Reflexionsvermögen r bekannt ist, auf diese Weise dasjenige jedes beliebigen Metalles durch Vergleichung mit demselben bestimmen kann. Es müssen solche Messungen so ausgeführt werden, dass zwischen zwei zusammengehörigen sich Q nicht geändert hat, es muss, wenn man wieder die erste Stellung der Metalle hergestellt hat, wieder der erste Wert für den Strom R erhalten werden.

Wenn sich ferner r und r' nicht mit dem Entladungspotential ändern, so folgt aus obiger Formel, dass $R - R'/R$ constant sein muss.

Die für derartige Messungen benutzte Röhre (Fig. 5) ist eine veränderte Form der bei der früheren Untersuchung gebrauchten. Um Leitung von der Kathode her auszuschliessen wurde wieder zu dem Mittel gegriffen, das als Anode dienende Diaphragma in Form eines mit 3 mm Bohrung versehenen massiven Messingcylinders herzustellen. Damit die reflectirten Kathodenstrahlen nicht die Wände der Glasröhre laden, wurde

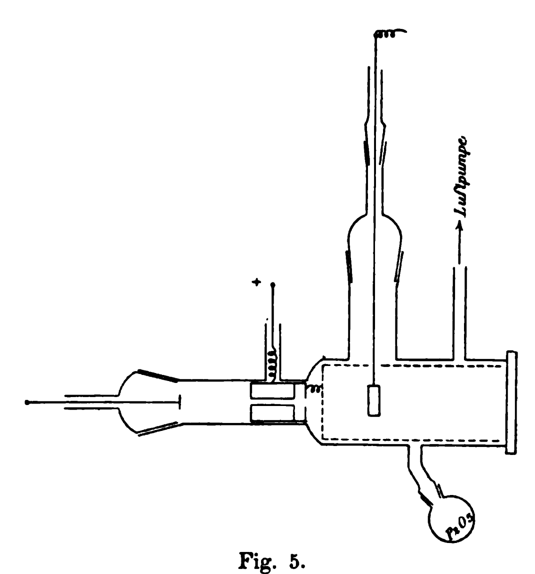


Fig. 5.

diese innen mit engmaschigem Drahtnetz überzogen und dasselbe mit der zur Erde abgeleiteten Anode verbunden. Durch die Verschlussplatte am Ende der Röhre konnte man sehen, ob der Reflector gut angebracht war. Letzterer konnte durch einen weiteren Schliff eingesetzt werden. Da sich ein solcher schwer dreht, diente zur Ausführung der Reflectordrehung ein zweiter engerer Schliff. Der Reflector selbst war so eingerichtet, dass Plättchen verschiedener Metalle auf die beiden Seiten einer mit dem steifen Draht fest verbundenen Platte aus Kupfer mittels kleiner Stifte aufgesetzt werden konnten. Die reflectirenden Platten hatten einen Durchmesser von 1 cm und waren 3 mm dick.

Das Entladungsrohr hatte 2 cm Durchmesser, das mit Drahtnetz ausgekleidete einen solchen von 4 cm. Nach erstem Zusammensetzen waren die gemessenen Ströme R sehr inconstant, infolge der aus den Metallteilen frei werdenden Gase. Nachdem aber mit einem kräftigen Inductorium wieder mehrere Stunden lang Entladungen hindurch gesandt waren, wobei der Reflector um 90° so gedreht war, dass die Kathodenstrahlen nicht auf die nachher benutzten Flächen trafen, konnte jeder beliebige Strom und Druck beliebig lange constant gehalten werden. Die von mir angewandte, mit einem $^1/_8$ pferdigen Elektromotor mit Glühlampenvorschaltung betriebene 2 plattige Influenzmaschine (von R. Voss, Berlin) lieferte einen ausserordentlich constanten Strom. Jede der benutzten Metallplatten war erst auf feinstem Schmirgelpapier, dann auf Leder polirt. Vor dem Gebrauch wurde sie mit Alkohol und Lederlappen peinlichst gesäubert.

Es wurden, um einen Vergleich mit den Messungen des vorigen Teiles zu ermöglichen, die Reflexionen von Kupfer und Aluminium verglichen.

Tabelle I.

$V \cdot {}^1/_{1000}$	R'_{Cu}	R_{Al}	R'_{Cu}	$\frac{R-R'}{R}$
2,1	46	62,5	48	0,239
2,5	43	57	44	0,237
4,0	56	73	56	0,233
6,0	71	94	72	0,240
8,0	90	118	90	0,237
			Mittel:	0,237

Tabelle II.

$V \cdot {}^1/_{1000}$	R'_{Cu}	R_{Al}	R'_{Cu}	$\frac{R-R'}{R}$
3,5	56	73	56	0,233
4,5	72	93	71	0,226
7,2	83	110	84	0,241
8,0	83	110	85	0,236
9,5	83	108	83	0,231
			Mittel:	0,233

Als Mittel folgt $R - R'/R = 0{,}235$ für Kupfer gegen Aluminium. Berechnet man hiernach unter Zugrundelegung des Wertes 28,2 für Aluminium das Reflexionsvermögen des Kupfers, so erhält man für dieses 45,1, eine Zahl, welche mit dem oben erhaltenen Mittelwert 45,5 in sehr guter Uebereinstimmung steht. Man sieht ferner, dass $R - R'/R$ constant ist, d. h. das Reflexionsvermögen sich mit dem Entladungspotential, oder, was dasselbe sagt, der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen nicht ändert.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 30. Juni 1900.)

5. *Notiz über die mechanische Wirkung der Kathodenstrahlen; von H. Starke.*

1. Experimentelle Bestimmungen über die Grösse der Kraft, welche Kathodenstrahlen auf eine ihnen in den Weg gestellte ebene Fläche ausüben, liegen meines Wissens nicht vor. Vor ca. zwei Jahren hat dagegen Hr. Riecke[1]) durch Messung der Drehungsgeschwindigkeit einer flügelradförmigen Kathode in einer Vacuumröhre die auf eine solche wirkende bewegende Kraft bestimmt. Diese Kraft lediglich als den Reactionsdruck der ausgesandten Kathodenstrahlen aufzufassen, ist natürlich verfehlt; daraus, dass sich die aus dem Reactionsdruck emissionstheoretisch berechnete Elektricitätsmenge, welche in Form von Kathodenstrahlen pro Zeiteinheit ausgesandt den gleichen Effect hervorbringen würde, 30 mal so gross ergiebt als der die Entladungsröhre überhaupt durchfliessende Strom, darf deshalb auch nicht etwa auf eine Unhaltbarkeit der Emissionstheorie geschlossen werden.

Ich habe mich vor einiger Zeit mit diesem Gegenstand beschäftigt und erlaube mir, hier einiges über meine damaligen Versuche, welche allerdings noch zu keinem positiven Resultat geführt haben, mitzuteilen und einige Bemerkungen über die Art und Weise, wie man hier zum Ziel gelangen könnte, hinzuzufügen.

2. Eine Messung der bewegenden Kraft, welche auf die Kathode einer Entladungsröhre wirkt, ist aus mehrfachen Gründen nicht für die Berechnung des von den Kathodenstrahlen ausgeübten Druckes zu benutzen. Es ist bei solchen Versuchen diese letztere Wirkung nicht von all den störenden Einflüssen zu befreien, welche durch das elektrische Feld in der Entladungsröhre und die durch die elektrische Entladung erzeugte Wärme entstehen. Die durch die Ladung der Glas-

1) E. Riecke, Wied. Ann. **66**. p. 954. 1898.

wände bedingte Wirkung, ferner der von Warburg[1]) gefundene Umstand, dass bei Gasentladungen Kathode sowohl, wie auch in schwächerem Maasse Anode, bewegenden Kräften ausgesetzt sind (welche mehr als das 10^4fache der von den Kathodenstrahlen zu erwartenden Wirkung betragen können), bilden unberechenbare Factoren der auf eine Kathode wirkenden Kraft. Als noch grösser ist der thermoradiometrische Druck zu vermuten, wenn man bedenkt, dass einem Kathodengefälle von 300 Volt bei einer Entladungsstromstärke von 0,001 Amp., wie sie Hr. Riecke etwa benutzt hat, eine Leistung von 0,3 Watt, d. h. eine Erzeugung von 4,2 g-Cal. pro Minute entspricht.

Endlich ist es, auch wenn diese Störungen gar nicht existirten, trotzdem noch nicht möglich, aus der Grösse der erhaltenen ponderomotorischen Kraft irgend welche Schlüsse emissionstheoretischer Natur zu ziehen. Denn es ist nicht bekannt, welcher Bruchteil des für die Entladung verwendeten Stromes in Form von Kathodenstrahlen auftritt. Es ergiebt sich für die von den Kathodenstrahlen auf die Kathode ausgeübte rückwirkende Kraft aus der Emissionstheorie die Grösse:

$$p = \frac{n\,\varepsilon\sqrt{2\,V}}{\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}},$$

wo ε Ladung, μ Masse eines Teilchens, V das Entladungspotential und n die Anzahl der pro Secunde von der Kathode ausgesandten Teilchen bedeuten. Das Product $n\,\varepsilon$ ist bei den Riecke'schen Versuchen unbekannt. Anders verhält es sich bei einer anderen, von vornherein bei meinen Versuchen angewandten Anordnung. Es wird bei dieser nicht die rückstossende Wirkung auf die Kathode, sondern die bewegende Kraft gemessen, mit welcher Kathodenstrahlen auf einen von ihnen getroffenen beweglichen Flügel wirken. Hierbei ist die Grösse $n\,\varepsilon$ bekannt, nämlich direct gleich dem Strom i, welchen man bei Ableitung des Flügels durch ein Galvanometer erhält. Diese Anordnung hat ferner den Vorteil vor der von Hrn. Riecke gewählten, dass der bewegliche Teil sich beliebig weit

1) E. Warburg, Wied. Ann. 45. p. 1. 1892.

ausserhalb des Entladungsraumes befindet, also von dessen elektrischen und thermischen Einflüssen frei ist und überhaupt gegen jede elektrische Störung durch Umschliessen mit einem erdabgeleiteten Metallmantel geschützt werden kann.

3. Der Apparat, der für die Versuche benutzt wurde, war folgender: In einem mit Fenster versehenen Messinggehäuse war an einem feinen Draht das bewegliche System aufgehängt, welches die gleiche Form wie die von Nichols[1]) beschriebene Radiometeraufhängung besass, aber ganz aus Aluminiumblech von ca. $^1/_{10}$ mm Dicke hergestellt war. Seitlich an dem Metallgehäuse war ein kurzes Rohrstück angelötet, das mehrere Diaphragmen enthielt, und auf welches die Entladungsröhre aufgekittet wurde, sodass die in ihr erzeugten Kathodenstrahlen, durch die Diaphragmen hindurch, senkrecht auf den einen Flügel des aufgehängten Systems fielen. Das Gehäuse war mit dem positiven Pol der Influenzmaschine verbunden und zur Erde abgeleitet, das System auch zur Erde geleitet, jedoch durch ein Galvanometer hindurch, welches durch seinen Ausschlag ein Maass für die Intensität der auf den Flügel auftreffenden Kathodenstrahlen ergab.

4. Die hier zu erwartende Wirkung ist zu berechnen, dadurch dass man in der oben angegebenen Formel

$$p = \frac{i\sqrt{2\,V}}{\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}}$$

für ε/μ den ungefähren Kaufmann'schen Wert 10^7, für i und V Werte einsetzt, wie sie bei Anwendung einer grösseren Influenzmaschine zu erhalten sind, $V = 10000$ Volt $= 10^{12}$ elektromagnetische Einheiten, $i = 10^{-5}$ Amp. $= 10^{-6}$ elektromagnetische Einheiten. Man erhält so:

$$p = \frac{10^{-6}\,.\,10^{6}\,.\,\sqrt{2}}{10^{7/2}} = \mathbf{4{,}5\,.\,10^{-4}}\ \text{Dynen.}$$

Die Kraft ist also eine recht geringe, jedoch mit empfindlichen Aufhängungen wohl nachweisbar.

Ich habe im Verlauf meiner Versuche mancherlei Aufhängungsarten durchprobirt. Am empfindlichsten vermutete ich Suspensionen mit Quarzfäden. Da diese jedoch sehr voll-

1) E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**. p. 401. 1897.

kommen isoliren, so mussten sie versilbert, an den Enden verkupfert und mit dem System verlötet werden. Es gelang mir diese Versilberung nicht in einer so dünnen Schicht, dass eine so gewonnene Aufhängung wesentlich empfindlicher gewesen wäre als eine mit dem von Heräus als sogenannter Wollastondraht gelieferten Platindraht (Durchmesser 0,01 mm). Dieser wurde daher zu den Versuchen meist gewählt, wie auch der doppelt so dicke, noch ohne Silberhülle gelieferte Platindraht (Durchmesser 0,02 mm).

Für diese beiden Drähte berechnet sich unter Zugrundelegung des aus den neuesten Messungen von Cl. Schäfer[1]) sich ergebenden Wertes für den Torsionsmodul des Platins ($= 6,5 . 10^{11}$ absolut), dass für eine Länge von 3 cm bei 2 m Scalenentfernung einem Ausschlag von 1 mm ein Drehungsmoment von $5,3 . 10^{-6}$ bez. $8,5 . 10^{-5}$ Dynen entspricht. Kathodenstrahlen obiger Bedingungen, welche in 1 cm Entfernung von der Drehungsaxe auf den Flügel treffen, müssen also schon gut messbare Ausschläge, im ersten Fall 85 mm, im zweiten Fall 5,3 mm, bewirken.

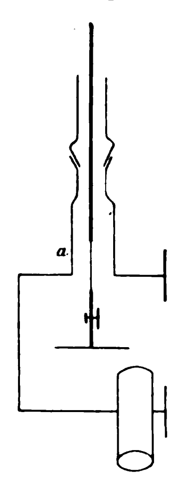
5. Die Versuche ergaben ausserordentlich viel grössere und sehr unregelmässige Wirkung. Schon bei Entladungen, wie sie eine gewöhnliche einplattige Influenzmaschine lieferte, bei welchen der vom Flügel zur Erde geleitete Strom i nur wenig mehr als 10^{-7} Amp. betrug, wurden starke Drehungen des Systems erhalten. Aus der Thatsache, dass diese trotz wachsendem Strom i bei starkem Evacuiren immer kleiner wurden, ist ziemlich sicher zu schliessen, dass diese Bewegungen von thermoradiometrischer Wirkung, entstanden durch ungleichmässige Erwärmung der beiden Seiten des getroffenen Systemflügels, herrührten. Diese Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit noch durch die Beobachtung, dass, wenn das Aluminiumsystem durch ein Glimmersystem ersetzt wurde, diese Drehungen noch ganz erheblich sich vergrösserten. Bei einem Glimmerblatt wird infolge der sehr viel schlechteren Wärmeleitfähigkeit die Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten eine grössere sein, als bei einem Metallflügel. Ich glaubte, diese störende

1) Cl. Schaefer, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 122. 1900.

thermische Wirkung dadurch beseitigen zu können, dass ich die Flügel des Systems aus sehr dünnem Metallblech wie Goldschaum herstellte. Die Drehungen wurden aber nicht wesentlich hierdurch geschwächt.

Auf diese Weise war also nichts zu erreichen. Es musste eine andere Vorrichtung ersonnen werden, bei welcher der nicht zu umgehende thermoradiometrische Druck unwirksam gemacht wurde.

6. Eine solche Vorrichtung fand sich ausgeführt in einer zur Demonstration der Crookes'schen Versuche dienenden Röhre im Charlottenburger Polytechnicum, auf welche mich Hr. Rubens freundlichst aufmerksam machte. Diese ist folgendermaassen construirt. Ueber einer mehrteiligen Kathode, deren einzelne Flügel wie die einer Schiffsschraube angeordnet sind, befindet sich eine auf einer Nadelspitze ruhende Glimmerscheibe, sodass die ausgesandten Kathodenstrahlen unter einem schiefen Winkel auf die Scheibe treffen, in einer Ebene, welche auf dem nach dem Auftreffpunkt gezogenen Scheibenradius senkrecht steht. Es ist ersichtlich, dass die so auffallenden Kathodenstrahlen die Scheibe mit einer Kraft zu drehen suchen, welche gleich ist der Gesamtkraft p, multiplicirt mit dem Sinus des Einfallswinkels. Die verticale Componente $p \cos \alpha$ ist ebenso unwirksam wie der thermoradiometrische Druck, weil beide nur senkrecht zur Scheibenfläche wirken, dieselbe wohl zu heben, aber nicht zu drehen suchen.



7. Der Apparat, der für Versuche nach diesem Princip diente, hatte folgende Gestalt (vgl. nebenstehende Figur): Ein weites Messingrohrstück von 6,5 cm Durchmesser war einerseits ganz geschlossen; auf dem anderen Ende war eine Kreisringplatte aufgelötet, welche 4 cm Oeffnung hatte und zum Aufkitten eines Glasfensters diente. Das Ansatzrohr a mit aufgekittetem Glasschliff diente für die Aufhängevorrichtung. Das hängende System bestand aus einer dünnen Aluminiumscheibe von 2,5 cm Durchmesser mit Spiegel. An der aus der Figur ersichtlichen Stelle befand sich ein zweites Ansatzstück mit

einer 3 mm weiten Blende, auf welches das Entladungsrohr aufgekittet wurde. Die durch die Blende auf die Scheibe von unten auffallenden Kathodenstrahlen treffen diese unter einem Winkel von etwa 45°. Mit diesem Apparat wurde nun in der That bei Anwendung einer Influenzmaschine (Kathodenstrom $i < 10^{-6}$ Amp.) mit der unempfindlicheren Aufhängung keine Spur einer Drehung, mit der empfindlicheren ein Scalenausschlag von einigen Millimetern erhalten, welcher aber für quantitative Messungen noch nicht constant genug war. Entladungen eines Inductoriums ergaben immer unregelmässige Schwankungen des Systems, trotzdem der dabei gemessene Strom i auch kleiner als 10^{-6} Amp. war. Es sind diese Bewegungen aber jedenfalls auf elektrische Kräfte zurückzuführen, da der Raum, in welchem sich die Aufhängung befand, hierbei nicht frei von schwach leuchtenden Entladungen war. Einige Versuche habe ich auch mit einer 20plattigen Influenzmaschine anstellen können. Die Ausschläge, die erhalten wurden, entsprachen der Grössenordnung nach den aus dem Kathodenstrom und Entladungspotential berechneten, waren aber nicht constant zu erhalten. Es lag dies wohl zum sehr grossen Teil an dem äusserst unregelmässigen Gang der Maschine, und ich hoffe diese Versuche, welche, wenn sie ein mit der Emissionstheorie übereinstimmendes Ergebnis liefern, ja sehr viel Interessantes bieten, im Winter, einer für offene Influenzmaschinen bei weitem günstigeren Zeit, wieder aufnehmen zu können. Die bisherigen Versuche haben mich zu der Ansicht gebracht, dass man mit dieser Vorrichtung wohl zum Ziel wird kommen können; obwohl die Beobachtungen nicht ganz einfach sind. Die Aufhängung ist eine so feine, dass das System sehr symmetrisch sein, der Aufhängefaden genau in der Mitte der sorgfältig gedrehten Scheibe angreifen und dem Spiegel ein gut abgepasstes Gegengewicht gegenüber befestigt werden muss, wenn man nicht durch fortwährendes Zittern desselben gestört sein will. Die Leitung zur Quecksilberluftpumpe besteht entweder zweckmässig aus Druckschlauch oder enthält drei senkrecht zu einander stehende, zwecks leichter Beweglichkeit mit Vaselin geschmierte Schliffe, welche die Erschütterungen wesentlich mildern. Viel Unbequemlichkeit verursacht auch der Umstand, dass sich

eine Dämpfung für das bewegliche System nicht anbringen lässt.

Das Resultat der bisherigen, nur als Vorversuche anzusehenden Beobachtungen ist, dass bei einem Entladungspotential von 10000 Volt und einer Intensität des Kathodenstrahlenstromes $i = 10^{-7}$ Amp. die auf den getroffenen Flügel ausgeübte Kraft kleiner ist als etwa 10^{-4} Dynen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Juli 1900.)

6. *Ueber die Härte der Metalle; von F. Auerbach.*

Nachdem meine Methode der Härtemessung nicht nur in die Lehrbücher der Mineralogie übergegangen ist, sondern auch in der Technik praktische Verwertung gefunden hat, habe ich es, zumal im Hinblick auf mehrfach ergangene Anfragen, für der Mühe wert erachtet, auch für eine Anzahl von Metallen Bestimmungen von ähnlicher Exactheit auszuführen, wie dies früher für Gläser und Mineralien geschehen war. Es liegen zwar zahlreiche Härtebestimmungen für Metalle vor, sie sind aber sämtlich durch Ritz-, Bohr-, Stoss- und andere Methoden erhalten, die als wissenschaftlich unbrauchbar jetzt erkannt sind, und ein vergleichender Blick auf die von den verschiedenen Autoren erhaltenen Zahlenreihen, die nicht einmal in der Reihenfolge der Metalle oder der Grössenordnung der Zahlen, geschweige denn in den letzteren selbst, Uebereinstimmung aufweisen, bestätigt dies vollständig. In neuester Zeit hat zwar Föppl[1]) und sein Schüler Schwerd[2]) nach dem Princip meines Verfahrens einige Bestimmungen ausgeführt; sie sind aber mit den einfachsten Hülfsmitteln erzielt und können und sollen nur ungefähre Anhaltspunkte geben; übrigens beziehen sie sich nur auf einige wenige Metalle (Zinn, Messing und Bronze, Eisen und Stahl).

Die Definition der Härte ist bei plastischen Körpern, zu denen die Metalle mindestens bei gewöhnlichen Temperaturen gehören (vom äusserst glasharten Stahl abgesehen), durch den Grenzwert gegeben, den bei wachsendem Druck einer Linse gegen eine Platte (bei aus dem betr. Material) der Druck pro Flächeneinheit erreicht, ohne ihn, wenigstens bei vorsichtiger Drucksteigerung, je zu überschreiten; dieser Grenzdruck ist leicht zu messen. Dass man die Metalle, weil sie undurchsichtig sind, nicht während der Belastung beobachten

1) A. Föppl, Wied. Ann. 63. p. 103. 1897.

2) F. M. Schwerd, Mitt. d. mech.-techn. Lab. in München, Heft 25.

kann, macht zwar die Verfolgung der Deformationen im Einzelnen unmöglich, hindert aber die Messung der Grenzdeformation (aus der sich der Grenzdruck pro Flächeneinheit ergiebt) nicht, erstens, weil man ohne das Ergebnis zu beeinträchtigen, das eine der beiden Präparate, etwa die Linse, mit einer leichten Russschicht überziehen kann, die nach der Entlastung die während der Belastung vorhanden gewesene Druckfläche in bekannter Weise erkennen lässt; zweitens aber, weil, wie sich zeigt, schon von verhältnismässig kleinen Beanspruchungen an beiden Metallen die temporäre Deformation vollständig als permanente Deformation erhalten bleibt; mit anderen Worten: der Russkreis, der während der Belastung von der Linse auf die Platte übergegangen ist, ist zwar für sehr kleine Drucke grösser, als die dauernd in der Platte zurückgebliebene Mulde, fällt aber für grössere mit ihr fast völlig zusammen. Nachdem dies einmal festgestellt ist, kann man sich also, soweit es sich nicht um höchste Genauigkeit handelt, die Berussung, die immerhin einige Uebelstände mit sich bringt, ersparen.

Wenn trotzdem die Aufgabe schwierig und in höchster Instanz geradezu unlösbar ist, so liegt dies lediglich *in dem Charakter der Metalle selbst,* nämlich darin, dass es ausserordentlich misslich ist, ein Metall individuell zu charakterisiren. Und gerade hiervon hängen, wie sich zeigt, die elastischen Eigenschaften in hohem Maasse ab. Schon die Dehnungsmoduln älterer Versuche zeigen dies [1]), bei den Elasticitätsgrenzen ist die Labilität der Werte noch viel stärker, und am stärksten ist sie bei Festigkeit und Härte. Es ist deshalb notwendig, die der Messung unterworfenen Körper ganz genau zu definiren; dazu gehört aber nicht nur die chemische Zusammensetzung einschliesslich auch sehr geringer Beimengungen fremder Körper (denn gerade diese können einen grossen Einfluss ausüben), sondern auf die elastische und thermische Vorgeschichte des Stückes, und eine solche Vorgeschichte hat jedes Präparat, schon weil es durch einen complicirten Process

1) Vgl. die ganz neuerdings gegebene Zusammenstellung von Cl. Schaefer, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. p. 125. 1900. Auch Hr. Schaefer unterlässt die Charakterisirung der benutzten Metalle.

hergestellt worden ist. Man müsste nun für jedes Metall eine grössere Zahl von Repräsentanten, ja mit verschiedener Zusammensetzung und Vorgeschichte untersuchen und dies für möglichst viele Metalle wiederholen; eine Arbeit, die freilich nur in den Centren der Metallfabrikation zuverlässig durchführbar wäre. Das Ergebnis würde gewiss die aufgewandte Zeit und Mühe belohnen, zumal wenn alle vier Grössen: Dehnungsmodul, Quercontraction, elastische Vollkommenheit und Festigkeit nebeneinander bestimmt würden. Die hier mitgeteilten Versuche halten sich in weit engerem Rahmen: sie beziehen sich auf eine Anzahl leidlich gut definirter Metalle und betreffen lediglich die Härte; der Versuch, auch die Elasticitätsgrenze zu bestimmen, ergab ein negatives oder, wenn man will, insofern ein positives Resultat, als sich zeigte, dass auch schon bei den kleinsten der Messung zugänglichen Beanspruchungen die Elasticitätsgrenze deutlich überschritten war, ihr wahrscheinlicher Wert also von Null nur wenig abweicht.

Zur Charakterisirung der untersuchten Metalle ist folgendes zu bemerken:

Aluminium ist eine Legirung mit 6 Proc. Kupfer, bezogen von der Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft in Neuhausen (Schweiz); Bemühungen, geeignete Versuchspräparate aus reinem Aluminium herzustellen, haben keinen Erfolg gehabt.

Blei ist Handelsblei, wird aber von der liefernden Firma als nahezu rein bezeichnet; namentlich soll der Silber-, Kupfer- und Antimongehalt zusammengenommen unter 1 Proc. liegen.

Bronze (Rotguss) ist eine Legirung von 15 Teilen Rohkupfer, 2 Teilen Rohzink und $1^1/_2$ Teilen Rohzinn.

Gold ist Feingold und enthält nach Angabe der Scheideanstalt keinesfalls mehr als $^1/_4$ pro mille fremder Bestandteile.

Kupfer I (Weichkupfer) ist Kupferguss von der Mannsfelder Metallindustrie (Eisleben) und enthält ausser Rohkupfer 4 Proc. Phosphorkupfer, welches letztere selbst wieder 90 Proc. Kupfer und 10 Proc. Phosphor enthält.

Kupfer II (Hartkupfer) ist Kupferdraht von 12 mm Stärke, mit etwas Phosphorkupfer (genauere Angabe nicht erhältlich, Zahlen daher nur von ungefährer Bedeutung).

Messing ist Messingdraht und besteht aus $^2/_3$ Kupfer und

$^1/_3$ Zink, das Kupfer entspricht obigem Kupfer I, das Zink ist fast rein.

Silber ist Feinsilber und enthält nach Angabe der Scheideanstalt 999 Teile Silber und 1 Teil fremde Metalle (Kupfer, Antimon, Blei).

Stahl ist englischer Werkzeugstahl Nr. 1 im ursprünglichen Zustande, er enthält gerade etwa die Mitte zwischen dem weichsten und dem härtesten und kann als Normaltypus gelten. (Eine systematische Untersuchung der verschiedenen Stahlsorten wäre im Hinblick auf den Vergleich der mechanischen mit der magnetischen Härte sehr erwünscht).

Die zu einer Versuchsreihe benutzten Stücke wurden stets (einigemale sogar alle Stücke) aus demselben Block herausgeschnitten, und zwar unter möglichster Vermeidung der oberflächlichen Teile desselben. Von jedem Metall wurden mindestens zwei Linsen mit verschiedenen Radien, sowie eine Platte hergestellt. Probeweise ist für jedes Metall eine Versuchsreihe angegeben, dabei bedeutet p den Druck in Kilogramm, d den Durchmesser der Druckfläche in Millimetern, p_1 den durchschnittlichen Druck pro Flächeneinheit; der oder die letzten Werte von p_1 ergeben, mit $^3/_2$ multiplicirt, den Grenzdruck (Anpassungsdruck) im Mittelpunkte der Druckfläche, und schliesslich muss, wie sich auch hier zeigt, noch mit der Cubikwurzel aus dem Linsenradius ϱ multiplicirt werden, um für verschiedene ϱ annähernd gleiche Zahlen zu erhalten.

Aluminium.

Probereihe (ϱ = 7).

p =	3,46	13,3	26,2	44,2	64,4	90,3
d =	0,57	1,09	1,46	1,80	2,13	2,52
p_1 =	13,5	14,0	15,7	17,4	18,0	18,2

Endwerte.

ϱ = 7:	49,8	51,9	51,9
ϱ = 20:	50,3	53,8	51,4

Hauptmittel: H = 52.

Blei.
(Oberfläche sehr matt, Messungen schwierig.)
Probereihe (ϱ = 20).

p =	2,22	3,46	13,25	26,2
d =	1,12	1,34	2,55	3,58
p_1 =	2,33	2,45	2,60	2,61

Endwerte.

ϱ = 7:	8,36	10,00	9,29
ϱ = 20:	9,99	10,55	10,60

Hauptmittel: H = 10.

Bronze.
Probereihe (ϱ = 7).

p =	3,46	8,38	16,4	29,5	57,6	88,3	110,0
d =	0,45	0,61	0,82	1,02	1,29	1,57	1,76
p_1 =	21,6	28,9	31,2	35,9	44,3	45,2	45,4

Endwerte.

ϱ = 7:	126,5	124,5
ϱ = 20:	129,5	128,3

Hauptmittel: H = 127.

Gold.
Probereihe (ϱ = 3).

p =	2,22	10,3	21,3	36,0	54,3	85,0	134,0
d =	0,31	0,64	0,86	1,07	1,29	1,61	2,01
p_1 =	29,6	32,2	36,7	40,0	41,7	42,4	42,3

Endwerte.

ϱ = 2:	86	ϱ = 3:	92	
ϱ = 5:	95	ϱ = 10:	105	107

Hauptmittel: H = 97.

Kupfer.

Dieses Metall machte am meisten Schwierigkeiten: Die Versuche mit Hartkupfer ergaben nur für die eine Linse (ϱ = 7) einigermaassen brauchbare Zahlen, diejenigen mit Weichkupfer zunächst überhaupt keine; von letzterem Material

wurde daher aus dem Inneren eines besonders ausgesuchten Blockes eine grössere Anzahl von Präparaten entnommen und in möglichst gleichmässiger Weise verarbeitet; erst jetzt erhielt man einigermaassen übereinstimmende Werte.

Probereihe für Kupfer I ($\varrho = 20$).

$p =$	5,4	10,3	16,4	29,5	54,0	98,1	147,0	196,0
$d =$	0,92	1,07	1,16	1,36	1,80	2,34	2,84	3,30
$p_1 =$	8,1	11,5	15,6	20,2	21,2	22,7	23,0	22,9

Endwerte für Kupfer I.

$\varrho = 3$: 109 102 $\varrho = 5$: 85 101

$\varrho = 7$: 92 87 $\varrho = 20$: 93

Hauptmittel: $H = 95$.

Endwerte für Kupfer II.

$\varrho = 7$: 145 150 134

Hauptmittel: $H = 143$.

Messing.

Probereihe ($\varrho = 7$).

$p =$	2,20	8,36	34,4	78,5	127,5
$d =$	0,32	0,59	1,16	1,59	2,05
$p_1 =$	28,2	30,1	32,5	39,2	38,6

Endwerte.

$\varrho = 7$: 93 116 110

$\varrho = 20$: 105 108 110 109

Hauptmittel: $H = 107$.

Silber.

Probereihe ($\varrho = 5$).

$p =$	2,2	5,4	10,3	21,3	36,0	54,2	85,0	134.0
$d =$	0,42	0,64	0,79	1,07	1,25	1,52	1,86	2,34
$p_1 =$	15,8	16,9	21,0	23,7	29,1	30,0	30,9	30,7

Endwerte.

$\varrho = 2$: 80 $\varrho = 3$: 86

$\varrho = 5$: 88 $\varrho = 10$: 106 92

Hauptmittel: $H = 91$.

Stahl.

Probereihe ($\varrho = 7$).

$p =$	5,4	8,4	16,4	34,7	58,6	106,5	162,4	243,8
$d =$	0,31	0,36	0,48	0,64	0,83	1,07	1,30	1,60
$p_1 =$	71	83	91	111	109	118	122	122

Endwerte.

$\varrho = 7$: 351 346

$\varrho = 20$: 372 379 357

Hauptmittel: $H = 361$.

Wie man aus den Probereihen ersieht, wächst der Einheitsdruck anfangs noch immer mehr oder weniger beträchtlich, am wenigsten bei Blei, das hiernach am ausgesprochensten plastisch ist, am meisten bei Stahl und Bronze, die also, wenn sie auch noch plastisch sind, doch schon am ehesten Anlage zur Sprödigkeit verraten. Schliesslich aber wird bei allen Metallen p_1 constant und hieraus ergiebt sich der Härtewert. In der folgenden Tabelle sind diese Werte in absteigender Reihe zusammengestellt, und es ist jedem Metall dasjenige Mineral zur Seite gesetzt, welches ungefähr die gleiche absolute Härte besitzt.

Metall	H	Mineral
Stahl (mittelhart)	361	Quarz
Kupfer (hart)	143	Apatit
Bronze	127	
Messing	107	Flussspat
Gold	97	Kalkspat
Kupfer	95	
Silber	91	
Aluminium	52	Borsäure
Blei	10	Gyps

Mittelharter Stahl (englischer Werkzeugstahl I) ist hiernach ungefähr 36 mal so hart wie Blei; bei besonders gehärtetem Stahl kann dies Verhältnis auf 100:1 steigen, ein Beweis, wie stark die Gegensätze unter den Metallen sind. Ferner ist bemerkenswert, dass Gold, Kupfer und Silber (weiches, gegossenes Material), wie in mancher anderen Hinsicht, so

auch in Bezug auf die Härte einander äusserst nahe stehen, während andererseits Kupferguss von hartem Kupferdraht um die Hälfte übertroffen wird. Endlich ergiebt sich, dass Legirungen härter sind als jeder ihrer Bestandteile (denn wenn auch Zink und Zinn oben nicht vorkommen, so ist doch zweifellos, dass ihre Härte tief unten, vermutlich zwischen Aluminium und Blei steht).

Mit den Föppl-Schwerdt'schen Zahlen stimmt die für Werkzeugstahl sehr gut, die für Bronze genügend überein; andere Metalle kommen nicht gemeinschaftlich vor.

Versuche, die Härte der Metalle auch bei anderen angebbaren Temperaturen (hohen und tiefen) zu bestimmen und das Plasticitätsverhalten dabei zu verfolgen, sind bisher erfolglos geblieben.

Jena, Juni 1900.

(Eingegangen 17. Juli 1900.)

---

7. *Ueber die Elasticität und die Härte von krystallisirter, amorpher und wasserhaltiger Kieselsäure; von F. Auerbach.*

Wie an anderen Orten, so sind auch hier in Jena, und zwar im Glaswerk von Schott u. Gen. Versuche angestellt worden, durch Schmelzung im elektrischen Ofen grössere homogene Stücke isotropen Quarzes herzustellen; man kann solche Stücke gewissermaassen als eine neue Glassorte, bestehend aus reiner Kieselsäure, ansehen.

Es war von Interesse dieses Material in Bezug auf seine elastischen Eigenschaften zu untersuchen und mit natürlichem Bergkrystall zu vergleichen. Es lag alsdann nahe, noch einen dritten Stoff in den Kreis dieser Vergleichung zu ziehen, nämlich den natürlichen Opal, der ebenfalls amorph ist, sich aber durch einen mehr oder weniger grossen Wassergehalt von den beiden ersten Stoffen unterscheidet. Die Messung erstreckte sich auf den Eindringungsmodul E' und die Härte H; aus ersterem ist der gewöhnliche Elasticitätsmodul E nach der Formel $E = E'/(1 - \mu^2)$, wo μ die Elasticitätszahl ist, leicht abzuleiten, und zwar auch bei nur roher Kenntnis von μ ziemlich genau, da μ auf den Wert von $1 - \mu^2$ nur schwachen Einfluss hat.

Von den Messungen am Bergkrystall sind diejenigen, welche sich auf die Hauptaxe als Druckrichtung beziehen, schon früher[1]) mitgeteilt; ihr Ergebnis war:

$$E' = 10620 \frac{\text{kg}^*}{\text{qmm}}, \quad H = 308 \frac{\text{kg}^*}{\text{qmm}}.$$

---

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 58. p. 388. 1896 (für E') und p. 367 (für H).

Diejenigen Messungen am Bergkrystall, bei welchen die Druckrichtung senkrecht zur Hauptaxe lag, die Druckfläche also die Hauptaxe enthielt, sind ebenfalls schon älteren Datums, aber bisher nicht mitgeteilt. Sie wurden mit einer Linse vom Krümmungsradius $\varrho = 3$ mm angestellt, bestanden im ganzen aus acht Versuchsreihen, von denen eine hier probeweise mitgeteilt wird (*p* Druck, *d* Durchmesser der Druckfläche):

p	d	$\frac{p}{d^2}$	$\frac{p}{d^3}$	
3,48	0,248	56,6	228	
5,43	0,281	68,8	245	
7,39	0,316	74,0	234	Mittel: 235
9,35	0,342	80,0	234	
11,3	0,365	84,4	232	

und lieferten schliesslich folgende Werte:

E'		H	
8388	8658	235	219
8784	8460	222	238
8676	8568	216	249
8712	8280		
$E' = 8566$		$H = 230$	

Von amorphem Quarz konnte ich aus dem mir von Hrn. Schott freundlichst überlassenen Material eine Planplatte und zwei Linsen, $\varrho = 5$ und $\varrho = 2$, herstellen lassen. Es waren tadellose Präparate, mit Ausnahme einiger kleiner, aber in genügender Entfernung von der Oberfläche gelegener Bläschen. Die Einzelwerte sind hier etwas grösseren Schwankungen unterworfen als beim natürlichen Bergkrystall. Als Probereihe diene die folgende, auf $\varrho = 5$ bezügliche:

p	d	$\frac{p}{d^2}$	$\frac{p}{d^3}$	
2,23	0,267	31,3	118	
3,48	0,300	38,7	129	
8,38	0,411	49,6	121	
13,3	0,485	56,6	117	Mittel: 117
16,4	0,541	56,0	104	
19,4	0,556	62,7	113	

Das Endergebnis ist folgendes:

E'		H	
$\varrho=5$	$\varrho=2$	$\varrho=5$	$\varrho=2$
7020	6912	222	227
6780	7272	214	228
6720	7128	217	221
7200	6912	204	230
6780	7056	236	227
6900		219	
$E' = 6970$		$H = 223$	

Was endlich den Opal betrifft, so wurde aus einigen zur Verfügung stehenden ungarischen Stücken ein besonders schönes und reines ausgewählt und zur Herstellung einer kleinen planparallelen Platte und zweier Linsen benutzt; leider misslang die eine der letzteren, und es konnte nur die andere, mit $\varrho = 5$, zur Messung verwendet werden. Der Wassergehalt wurde durch wiederholtes Glühen nachträglich bestimmt (und zwar bei etwa derselben Feuchtigkeit, die während der Versuche geherrscht hatte) und zu 9,7 Proc. gefunden.

Die Zahlen sind, wie die folgende Probereihe erkennen lässt, sehr regelmässig:

p	d	$\frac{p}{d^2}$	$\frac{p}{d^3}$	
2,22	0,326	20,9	64,2	
3,48	0,383	23,8	62,3	
5,44	0,441	28,0	63,7	Mittel: 63,8
8,38	0,507	32,6	64,3	
10,34	0,544	34,9	64,1	

Das Endergebnis ist folgendes:

E'			H		
3828	3930	3920	114	109	115
$E' = 3893$			$H = 113$		

Vergleicht man jetzt die Zahlen für Bergkrystall mit der Druckrichtung in der Axe ($B \parallel$) für Bergkrystall mit der Druckrichtung senkrecht zur Axe ($B \perp$), für Bergkrystall im Mittel aus diesen beiden Extremen (B'), für amorphen Quarz (Q) und für Opal (Op), so erhält man folgende Uebersicht:

	$E'\left(\frac{kg^*}{qmm}\right)$	$H\left(\frac{kg^*}{qmm}\right)$	E' (%)	H (%)	$\frac{100\,H}{E'}$
$B \parallel$	10620	308	110	114	2,9
$B \perp$	8566	230	90	86	2,7
B'	9593	269	100	100	2,8
Q	6970	223	72	83	3,2
Op	3893	113	40	42	2,9

Beide Grössen, E' und H, sind in dieser Tabelle ausser in ihren absoluten Werten auch noch in Procenten ihrer Werte für B' angegeben, und man sieht, dass beide Grössen, E' und H, ziemlich proportional verlaufen; dasselbe zeigt sich auch in der letzten Columne, in welcher angegeben ist, wieviel Procent die Härte vom Eindringungsmodul (also annähernd auch vom Elasticitätsmodul E) ausmacht.

Ueberraschend ist dagegen: 1. dass sowohl die Elasticität wie die Härte des amorphen Quarzes kleiner ist als der kleinste ihrer Werte für Bergkrystall (bei der Elasticität sehr beträchtlich, bei der Härte nur eben noch etwas kleiner), und 2. dass Elasticität und Härte des Opals, selbst im Vergleich mit amorphem Quarz, sehr klein, nämlich nicht viel mehr als halb so gross sind. Die erstere Thatsache hängt vielleicht damit zusammen, dass sich der Quarz beim Schmelzen und amorphen Erstarren ausdehnt, so zwar, dass seine Dichte, wie eigens ausgeführte Bestimmungen an den Versuchspräparaten ergaben, im natürlichen Zustande 2,68, im amorphen hingegen nur 2,23 beträgt, im letzteren Zustande also nur 83 Proc. von ersterem; und dieses Verhältnis stimmt mit dem Härteverhältnis genau, mit dem der Elasticitäten einigermaassen überein. Die geringe Elasticität und Härte des Opals andererseits hängt zweifellos mit seinem Wassergehalte zusammen, und es ist anzunehmen, dass sie, und zwar in starkem Maasse, desto geringer ausfällt, je grösser der Wassergehalt ist; Versuche, dies an Stücken anderen Wassergehaltes nachzuweisen, waren vorbereitet, sind aber an der Beschaffenheit der Stücke gescheitert.

Jena, Juli 1900.

(Eingegangen 17. Juli 1900.)

8. *Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur (bei tiefen Temperaturen);*
von P. Adalbert Eckerlein.

(Auszug aus der Münchener Dissertation.)

Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase wurden in den letzten drei Jahrzehnten mehrfache experimentelle Untersuchungen angestellt. Die absoluten Wärmeleitungsconstanten stimmen noch wenig unter sich überein, und auch bezüglich der Abhängigkeit dieser Wärmeleitungsfähigkeit von der Temperatur haben die Versuche nock kein sicheres Resultat ergeben.[1])

Bei sämtlichen derartigen Versuchen geht Wärme auch durch Strahlung über, und es muss die Wärmestrahlung entweder direct berechnet oder durch „Differenzbeobachtungen" eliminirt werden. Es lag daher nahe, auch bei tiefen Temperaturen die experimentelle Untersuchung anzustellen. Bei Versuchen mit tiefen Temperaturen zur Ermittelung der Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen ist nämlich besonders günstig der Umstand, dass nach unten hin der Anteil der „Wärmeleitung" relativ zum Anteil der Wärmestrahlung wächst, denn da die Wärmestrahlung sich ändert mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur, nimmt sie sehr rasch mit der Temperatur ab, sodass immer mehr die „Leitung" zur Geltung kommt. Alle früheren Beobachtungsintervalle bei Ermittelung der Wärmeleitungsfähigkeit von Gasen haben den Eispunkt nicht überschritten, und vorliegende Untersuchung erstreckt sich zum ersten Male auf tiefe Temperaturen.

§ 1. Methode und Apparate.

Da der Apparat nicht erhitzt werden durfte, wurde das von Winkelmann[2]) 1875 benutzte Verfahren gebraucht und

---

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. I. Teil. p. 88. Leipzig 1896.

2) A. Winkelmann, Pogg. Ann. **156**. p. 507. 1875; Wied. Ann. **19**. p. 656. 1883.

Abkühlung eines und desselben Thermometers in zwei
llen mit verschiedenen Radien beobachtet. In die zwei
llen, deren Kugelradien

$$R_1 = 1{,}641 \text{ cm}$$

l

$$R_2 = 2{,}929 \text{ cm}$$

rugen, passte mittels Schliff genau centrisch das Petrol-
erthermometer.

Sein Gefäss, selbst kugelförmig, vom inneren Radius

$$r_i = 0{,}4287 \text{ cm}$$

wurde vor der Füllung durch Wägung bestimmt), und vom
seren Radius

$$r_a = 0{,}480 \text{ cm},$$

r möglichst dünnwandig; die Länge des Thermometerstiels
ı der Kugel bis zum Schliff, also der Teil, welcher noch
erhalb der Hülle sich befand, wurde entsprechend dem
ıfluss des Stiels auf die Abkühlung des Thermometers, auf
Minimum reducirt und so gewählt, dass für die grössere
lle zwischen Gefäss und Schliff gerade noch der nötige
um verblieb, um in das cylindrische Rohr der Hülle das
tliche Ausflussrohr zur Luftpumpe und zu den Gasentwicke-
ıgsapparaten anzubringen. So betrug diese Länge bloss
cm. Oberhalb des Schliffs begann sofort die Scala. Die
pillare wurde vor der Füllung mittels Quecksilberfaden cali-
rt. Die Scala selber ist auf ein Glasrohr angebracht wor-
ı, welches über die Thermometersäule gestülpt durch ein
ttes Glasrohr gedeckt war. Für die Ablesung des Ein-
llpunktes wurde ein Spiegel zur Vermeidung der Parall-
benutzt. Die aufgetragene Millimeterteilung begann
n mit dem Punkt 0 ungefähr da, wohin der Eispunkt zu
gen kam, erstreckte sich nach oben bis zum Punkte 30,
h unten war sie 207 mm lang, sodass Punkt 207 gerade
rhalb des Schliffs zu liegen kam. Solche Wahl der Scala
nöglichte schon während der Messungen eine ungefähre
ıätzung der abgelesenen Fadeneinstellung. Die Füllung
Thermometers wurde so ausprobirt, dass die Einstellung
der Temperatur der flüssigen Luft möglichst nahe an den

Schliff zu liegen kam, um den herausragenden Faden und seine Correctur, die hier bedeutend ins Gewicht fällt (vgl. § 3), nicht unnötig zu vergrössern. Endlich sei noch bemerkt, dass das Thermometer beim Zuschmelzen des Capillarrohres in eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Chloroform von ca. -70^0 eingetaucht wurde. Dadurch war für alle höher gelegenen Temperaturen ein Ueberdruck in dem oberen Teil der Capillare erreicht, welcher dem Verdampfen und dem Ueberdestilliren der thermometrischen Flüssigkeit in diesen oberen Teil entgegentrat.

Petroläther als thermometrische Flüssigkeit für tiefe Temperaturen wurde zum ersten Male von Holborn und Wien[1]) und eingehender von Kohlrausch[2]) untersucht. Zur Messung absoluter Wärmebeträge ist die Kenntnis der Dichte und specifischen Wärme des Petroläthers, sowie der Aenderung dieser Grössen mit der Temperatur unentbehrlich. Abgesehen von einer Bestimmung der Dichte durch Kohlrausch, welcher für seine gebrauchte Fraction diese Grösse bei 17^0 zu 0,6515 fand (l. c.), sowie mehrerer mittlerer Ausdehnungscoefficienten, liegen weitere Bestimmungen nicht vor.

§ 2. Dichte und specifische Wärme des Petroläthers und ihre Aenderung mit der Temperatur.

2. Die *Dichte* wurde bestimmt mit einer feinen, nach Mohr eingerichteten Waage. Ein Tauchkörper aus Glas, innen mit Quecksilber gefüllt, nach unten kegelförmig zugespitzt und 40,1548 g schwer, war mittels sehr dünnen Silberdrahtes an der einen Waagschale aufgehängt.

Bezeichnet man die wahre Dichte des Petroläthers für die Temperatur t mit $d_{w,t}$ und die scheinbare mit $d_{s,t}$, so ist die Dichte von Petroläther bei 8^0

$$1. \quad \begin{cases} d_{w,8} = 0{,}6408; \\ d_{s,8} = 0{,}6406. \end{cases}$$

Unter der scheinbaren Dichte ist hier der Wert verstanden, welchen man erhält, wenn man die Contraction des Glases vernachlässigt; die wahre Dichte[3]) ist hier wie im

1) M. Holborn u. Wien, Wied. Ann. 59. p. 26. 18926.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 60. p. 463—467. 1897.

3) Vgl. F. Kohlrausch, l. c.

ılgenden unter der Berücksichtigung der Volumenänderung s Glases gefunden. Für Petroläther von -77^0 ist

$$2. \quad \begin{cases} d_{w(-77)} = 0{,}6942; \\ d_{e(-77)} = 0{,}6924. \end{cases}$$

Für sehr tiefe Temperaturen versagte, wie man warten konnte, diese Methode vollständig, der ıtroläther war zähe und hielt den Tauchkörper ıt, sodass die Waage in jeder Lage blieb. Für э Messung der Dichte bei der Temperatur der ıssigen Luft wurde daher folgende Methode anwendet. Ein sehr dünnwandiges Glasrohr wurde .f die Form wie Fig. 1 gebracht. An die obere zogene Capillare schloss sich die erste Erweiterung m Volumen V_1 an, welche durch die folgende, eichfalls gezogene Capillare mit der zweiten, össeren Erweiterung vom Volumen V_2 in Verndung stand. V_1 und V_2 wurden beim Fertigen ıs Gefässes nach dem Augenmaass so gewählt, ıss ungefähr das Verhältnis $V_1 / V_2 = \frac{1}{4}$ galt (vgl. ohlrausch l. c.).[1]

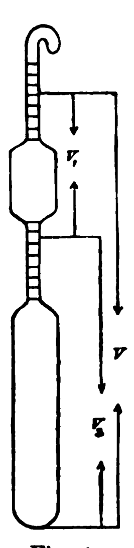


Fig. 1.

Die zwei Capillaren wurden mit einer Scala verhen und das Gefäss so mit Petroläther gefüllt, dass e Einstellung seiner Niveaufläche in den Bereich der oberen ıpillare zu liegen kam bei Zimmertemperatur, bei der Temıratur von flüssiger Luft jedoch in die zweite untere Scala fiel. ach erreichter entsprechender Füllung wurde zugeschmolzen ıd die eigentliche Einstellung beobachtet, einmal bei der Zimmermperatur, und dann in flüssiger Luft. Das Eintauchen in e flüssige Luft geschah nur sehr langsam und allmählich, n das Nachrücken der oberen Petrolätherschichten zu beınstigen und das Auftreten leerer Blasen zu verhüten. achdem die Einstellungspunkte möglichst genau bestimmt aren, wurden durch Wägung die Volumina, welche der Pe-

---

1) Dort heisst es nämlich, die Gesamtcontraction bei -188^0 war so oss, dass das Endvolumen $V_{-188} = \frac{4}{5} V_0$ betrug. Das entspricht den ɜr gewählten Verhältnissen, da $V_2 = \frac{4}{5} V$ ist.

troläther bei den zwei verschiedenen Temperaturen einnahm, bestimmt, und auf diese Weise ergab sich

$$3. \begin{cases} d_{w(-183)} = 0,8098; \\ d_{s(-183)} = 0,8055\,. \end{cases}$$

Aus den drei gefundenen Werten, welche sich auf verhältnismässig weit auseinander liegende Temperaturen beziehen, berechnet sich allgemein für tiefe Temperaturen

I. die wahre Dichte des Petroläthers zu

$$d_{w,t} = 0,6444 - 0,000472\,t + 0,0000024\,t^2;$$

II. die scheinbare Dichte zu

$$d_{s,t} = 0,6440 - 0,000442\,t + 0,0000023\,t^2.$$

3. Die folgenden Bestimmungen der *specifischen Wärme* des Petroläthers sind nach der Mischungsmethode ausgeführt. Da auch die specifische Wärme des Glases für die Berechnung des Wasserwertes vom Thermometergefäss bekannt sein muss, Bestimmungen für Temperaturen unter 0° aber noch nicht vorliegen, wurde sie auch für das zur Anfertigung des Thermometers verwendete Glas (Normalglas) nach derselben Methode bestimmt. Arbeiten auf diesem Gebiet bei tiefen Temperaturen liegen erst seit der neuesten Zeit vor. Behn[1]) hat Metalle nach der Mischungsmethode in Bezug auf ihre specifische Wärme bei tiefen Temperaturen (flüssige Luft, Kältemischung aus Kohlensäure und Aether) untersucht. Von seiner Methode habe ich erst Kenntnis erhalten, nachdem diese Untersuchungen schon vollendet waren.

Es standen mir für diese Versuche äusserst feine und empfindliche Quecksilberthermometer zur Verfügung. Das im Calorimeter benutzte Thermometer umfasste eine Scala von 0° bis + 11°, 1 Grad war ca. 25 mm lang und in 50 Teile geteilt, und liess Ablesungen bis auf $^1/_{100}$° mit dem Fernrohr bequem zu. Als thermometrische Flüssigkeit benutzte ich nicht Wasser, wie Behn in seinen Untersuchungen anwendet, sondern rectificirtes Terpentinöl.

---

1) U. Behn, Wied. Ann. **66**. p. 237. 1898; Ann. d. Phys. **1**. p. 257. 1900.

Da Terpentinöl, auch rectificirtes, nicht säurefrei ist, musste das Calorimeter, ein dünnwandiges Gefäss aus Messing, inwendig vergoldet werden, desgleichen der gebrauchte Messingrührer, welcher durch einen kleinen Motor bewegt wurde. Da der Petroläther selber für diese Untersuchungen in Messing eingeschlossen wurde, fiel auch Messing unter diese Bestimmungen. Es gelang nämlich unter grosser Vorsicht, den Petroläther in eine metallische Hülle vollständig dicht zu verschliessen. Eine Kugel aus Messing war mit einem Hals versehen, in welchen eine Versenkschraube gut eingepasst war. Die Kugel wurde mit Petroläther gefüllt, die Schraube sofort eingedreht und ihr Ende mit dem Hals an der Kugel verlötet. Die Kugel war dabei in einem Eisbad, sodass nur der Ansatz herausragte. Vor der Verlötung wurde die Kugel noch rasch auf die Waage gelegt, um das Gewicht des eingeschlossenen Petroläthers absolut zu bestimmen. Dass vollkommen dichter Abschluss hergestellt wurde, verbürgt der Umstand, dass das Gewicht dieser Kugel nach einem halben Jahr um nichts abgenommen hatte.

Die drei zu untersuchenden Körper: der Glaskörper von cylindrischer Form, der Messingkörper, aus einer dickeren Platte geschnitten vom selben Material wie die Hülle des Petroläthers und vergoldet, die Kugel (gleichfalls vergoldet) mit dem Petroläther, wurden bei den Versuchen in einem durch Kältemischungen erniedrigten Terpentinölbad auf die gewünschte Anfangstemperatur gebracht. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde diese selber als Kältebad gebraucht. War die Temperatur in diesen angewendeten Mischungen constant geworden, so wurde in einem bestimmten Zeitmoment von einem Gehülfen der Körper möglichst rasch in das Calorimeter gebracht (die Zeitdauer dazu betrug Bruchteile von oder höchstens 1 sec) und dann die Abkühlung von 20 zu 20 Secunden mit Fernrohr abgelesen. Die Menge des Terpentinöls, welche haften blieb, wenn der Körper dem Bad entnommen und in das Calorimeter übertragen wurde, war bestimmt worden für die zwei Kältemischungen Eis und Salz, Kohlensäureschnee und Aether, und zwar durch viele Wägungen, aus welchen das Mittel zur Anwendung kam (vgl. Tab. I, wo die Zahlenwerte angegeben sind); bei der Tem-

peratur der flüssigen Luft fiel diese Correctur weg. Teilchen von flüssiger Luft blieben an den Körpern kaum haften, und wenn wirklich, dann hat die während des Transportes ins Calorimeter aus der Umgebung zugeführte, sehr kleine Wärmemenge leicht das Verdampfen dieser Teilchen bewirken können, weil flüssige Luft eine äusserst geringe Verdampfungswärme besitzt. Der Einfluss der Wärmestrahlung aus der Atmosphäre auf das Calorimeter wurde in der üblichen Weise vor und nach der Temperaturausgleichung beobachtet und in Rechnung gebracht.

Für die specifische Wärme des Terpentinöls wurde der Wert nach Regnault zu

$$c_t = 0{,}41058 + 0{,}0012386\, t - 0{,}000003981\, t^2$$ [1]

genommen. Uebrigens habe ich die mittlere specifische Wärme zwischen 4 und 9° selber bestimmt zu 0,4187, ein Wert, welcher sehr gut stimmt mit dem aus der Regnault'schen Formel berechneten (0,41851). Der Wasserwert des Calorimeters, Rührers und Thermometers wurde für die verschiedenen auftretenden Mitteltemperaturen genau berechnet. Auch für das Terpentinöl im Calorimeter wurde die jeweilige mittlere specifische Wärme genommen. Von ca. 40 Versuchen wurden die besten zur Berechnung benutzt. Was die Versuche geben, sind nur mittlere specifische Wärmen c_m.

Bevor ich die Werte der c_t angebe, mögen die zu Grunde liegenden gemessenen Grössen hier gedrängten Platz finden (vgl. Tab. I).

Es werden die wahren specifischen Wärmen c_t aus diesen gefundenen c_m:

für Glas: $c_t = 0{,}1614 + 0{,}000763\, t + 0{,}00000294\, t^2$;

für Messing: $c_t = 0{,}0890 + 0{,}000316\, t + 0{,}00000103\, t^2$;

für Petroläther: $c_t = 0{,}4194 - 0{,}000395\, t - 0{,}00000143\, t^2$;

gültig im Intervall von ca. + 10° bis − 190°.

Es fällt hier einigermaassen auf, dass die specifische Wärme des Petroläthers mit abnehmender Temperatur zu-

1) A. Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik 2. p. 586. 1896.

Tabelle I.

Körper mit Angabe des Gewichtes	Terpentinöl im Calorimeter g	Temperatur im Calorimeter		Mittlere spec. Wärme des Terpentinöls in diesem Intervall	Wasserwerte des Calorimeters, Rührers und Thermometers zusammen für die jeweiligen mittl. Temperaturen	Temperatur des untersuchten Körpers		Aus dem Kältebad dem Körper anhaftendes Terpentinöl g	Die mittleren specif. Wärmen c_m der untersuchten Körper	
		Anfang	Schluss			Anfang	Schluss			
I Der Glaskörper 11,5225 g	106,452	10,55°	9,63°	0,4225	9,0965	− 16,50°	9,63°	0,178	0,1590	
	116,816	8,98	6,30	0,4195	9,0816	− 78,30	6,30	0,311	0,1395	
	114,744	9,51	4,71	0,4189	9,0741	−185,38	4,71	—	0,1253	
II Der Messingkörper 22,655 g	108,493	8,21	7,31	0,4158	9,0816	− 16,50	7,31	0,162	0,0875	
	116,646	10,67	7,70	0,4214	9,0890	− 79,50	7,70	0,512	0,0795	
	117,028	10,17	4,85	0,4195	9,0664	−185,38	4,85	—	00,718	
III Der Körper mit Petroläther, 10,745 g Messing und 6,035 g Petroläther									Wasserwert für den ganzen Körper	c_m für den Petroläther
	104,492	9,42	7,80	0,4208	9,0890	− 16,20	7,80	0,243	3,4834	0,4210
	108,961	6,23	0,84	0,4142	9,0511	− 79,50	0,84	0,5	3,4531	0,4320
	115,038	10,98	−0,14	0,4166	9,0587	−185,38	−0,14	—	3,4219	0,4397

nimmt. Diese Zunahme mit fallender Temperatur, welche dieses Destillationsproduct mit dem Quecksilber zufällig gemeinsam zu haben scheint, machte sich bei allen Versuchen, die angestellt wurden, gleich bemerkbar. Schon im Intervall von 0° bis — 80° ergiebt sich dies, sodass man für die Erklärung dieses Ergebnisses kaum Erstarrung des Petroläthers annehmen darf; eine ganz befriedigende Aufklärung aber giebt eine Abhandlung von L. Sohncke[1]) „Ueber die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur". Die daselbst definirte „äussere Disgregationsarbeit", auf das Verhalten des Petroläthers angewendet, würde aussagen:

„In höheren Temperaturen sind wegen der eingetretenen enormen Volumenvergrösserung des Petroläthers die Molecüle weiter auseinander gerückt als zuvor, diese wirken daher alsdann mit geringeren Kräften aufeinander als bei tieferen und tiefsten Temperaturen. Dieses Verhalten der Moleküle bedingt daher bei tiefen Temperaturen den Aufwand einer grösseren äusseren Disgregationsarbeit als bei höheren Temperaturen und die Zunahme dieser Arbeit bedingt hinwiederum die Zuführung einer grösseren Wärmemenge, d. h. eine Zunahme der specifischen Wärme mit sinkender Temperatur."

§ 3. Die Temperaturmessung.

Sämtliche Temperaturen unter 0° sind angegeben und genommen von einem Thermoelement Eisen-Constantan, welches laut Prüfungsschein vom 15. Januar 1898 in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf seine elektromotorische Kraft bei tiefen Temperaturen bis zu — 77,2° (— 80°) untersucht wurde, und einem Spannungsmesser „Keiser & Schmidt Nr. 1140", der gleichfalls mit Prüfungsschein aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (15. Januar 1898) versehen ist. Um die noch tiefer gelegenen Temperaturen mit mehr Sicherheit zu bestimmen, als diese Hülfsmittel erlauben, wurde im hiesigen v. Linde'schen Kältelaboratorium die elektromotorische Kraft des benutzten Thermoelementes für die Tem-

1) L. Sohncke, Wied. Ann. 66. p. 111. 1898.

peratur – 188° durch die Güte der Herren Dr. Sieder und Dr. Linde bestimmt. Für die Thermometerscala wurden folgende drei grundlegende Punkte der wahren Scala wiederholt bestimmt und dabei folgende Einstellungen gefunden:

Für die Temperatur t		Einstellung bei Punkt	
I	0°	8,9	vgl. Fig. 2
II	– 80,58°	97,2	
III	– 185,38°	197,2	

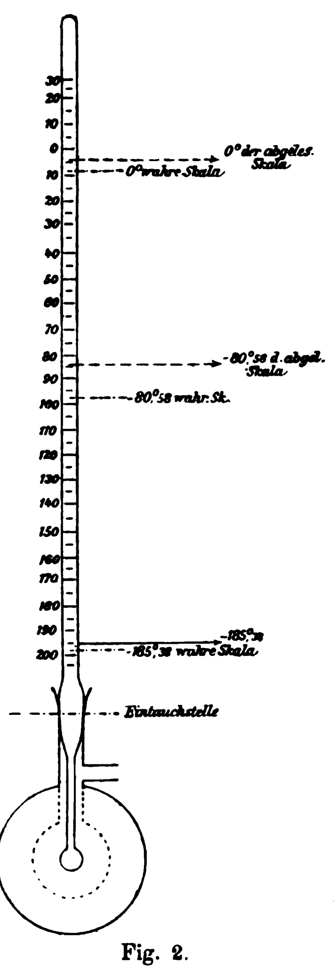


Fig. 2.

Bei der Fixirung dieser drei Punkte tauchte die ganze Scala in das Temperaturbad ein, dessen Temperatur mit dem Thermoelement gemessen wurde.

Setzt man, um auf einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Flüssigkeitssäule zu kommen, den Punkt III von flüssiger Luft für die Rechnung gleich 0° und zählt von da nach oben die Grade positiv, so entspricht den obigen Angaben, wenn t die neu eingeführte Temperaturangabe, l_t die entsprechende Länge des Fadens ab Punkt III bedeutet:

Punkt	hat die Temperatur t	und die zugehörige Länge l_t
I	185,38°	188,3 mm
II	104,8°	100 "
III	0°	0 "

Nimmt man als Beziehung zwischen t und l_t:

$$\frac{t}{l_t} = \alpha + \beta t,$$

so wird

$$\alpha = 1{,}130\,593$$

$$\beta = -\,0{,}000\,788\,1$$

und es ist t gegeben durch

$$t = \frac{1{,}130\,593\, l_t}{1 + 0{,}000\,788\,1\, l_t}.$$

Nach dieser Formel wurde die Scala berechnet.[1])

Bei den Versuchen wurde die wahre Scala nie abgelesen, weil immer die ganze Thermometerscala mit der Teilung aus dem auf seine Temperatur zu messenden Raume herausragte, mithin eine andere Temperatur hatte, als der unter der Scala liegende Teil; es handelte sich also, kurz gesagt, um „die Correctur für den herausragenden Faden".

Die Bestimmung der Einstellungspunkte auf der abgelesenen Scala (d. h. mit herausragendem Faden) für die drei angegebenen Fundamentaltemperaturen, wobei also die Eintauchstelle des Thermometers so gewählt war, wie es bei den Versuchen zutrifft (vgl. Fig. 2), wurde mit möglichster Sorgfalt und wiederholt vorgenommen, und hatte als Ergebnis:

Für die Temperatur t		giebt die abgelesene Scala die Einstellung	
I	0°	4,5	vgl. Fig. 2
II	− 80,58	84,5	
III	− 185,38	195	

Vergleicht man diese Einstellungen der abgelesenen Scala mit denen der wahren Scala, so findet man selbstverständlich die Einstellungspunkte der abgelesenen Scala höher gelegen

1) Vgl. nähere Angaben in der Dissertationsschrift.

als die der wahren, und die beträchtlichen Differenzen der Flüssigkeitssäulen sind

für Punkt I: 4,4 mm
" " II: 12,7 mm
" " III: 2,2 mm.

Bezeichnet man die Flüssigkeitshöhen der abgelesenen Scala mit l, die Differenz, welche von diesen l weggenommen werden muss, um auf die Flüssigkeitshöhen der wahren Scala zu kommen, mit y, so lässt sich auf Grund der drei bekannten Differenzen zu jedem l das zugehörige y finden, vermöge der Formel:

$$y = 0{,}080995\, l + 0{,}000747994\, l^2 - 0{,}0000048152\, l^3,$$

und so die abgelesene Scala auf die wahre reduciren.

Nach den angeführten Grössen wurde die Scala berechnet; nähere Angaben vgl. die Dissertationsschrift, besonders Tab. II p. 24.

§ 4. Die Temperaturbäder.

Constante Temperaturbäder für tiefe Temperaturen sind leider nur spärlich vorhanden. In der Nähe von -80^0 haben Cailletet und Colardeau[1]) im Jahre 1888 mehrere Kältemischungen mit fester Kohlensäure hergestellt und benutzt. Von den (l. c.) erwähnten Mischungen wurde die gebräuchlichste genommen: Aether und Kohlensäureschnee.

Sehr constante und sehr tiefe Temperaturbäder liefert die flüssige Luft.

1. Bei der Aetherkohlensäuremischung wurden die Erfahrungen von Walther Hempel[2]) benutzt. Nur die zwei wesentlichsten Fragen mögen hier behandelt werden: Wie erzielt man die beste Wirkung der Kältemischung? Wie erreicht man die tiefste Temperatur und verlässigste Constanz, und wie verhält sich das Kältebad, wenn ein wärmerer Körper hineingebracht wird?

1) L. Cailletet und E. Colardeau, Compt. rend. **106.** p. 1631 u. ff. 1888.

2) Walther Hempel, Ueber die Arbeiten bei niederen Temperaturen. Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. **31.** (III.) p. 2993—2997. 1898.

Die tiefste Temperatur, welche ich mit dieser Kältemischung erreicht habe, trat dann ein, wenn die gemischte Masse mit Kohlensäure ganz gesättigt, kurz ein förmlicher Teig war. Wenn ich diese äusserste Temperatur in der Kältemischung noch nicht erreicht hatte, habe ich solange Kohlensäure beigemengt, bis sie eintrat, auf diese Weise war der Nachteil bei den Versuchen, im Abkühlungsbad verschiedene Temperaturen zu haben, am einfachsten zu beseitigen. Diese unterste Temperatur der Kohlensäureäthermischung, mit dem Thermoelement unter stetigem Rühren des Gemisches gemessen, war $-80{,}58^0$. Brachte man einen Körper aus der Temperatur der Umgebung in das Kältebad, so begann die Kohlensäure zwar lebendiger zu kochen und zu perlen, aber eine Temperaturerhöhung konnte nicht beobachtet werden. Um dies eingehender zu prüfen, wurde z. B. einer Kugel aus dünnem Glas und mit einem Stiel, ganz ähnlich mit den Hüllen der Thermometer, von oben her durch den Stiel Wärme zugeführt, während sie in die Kältemischung tauchte. Eine Temperaturerhöhung wurde auch da nicht bemerkt.

2. Flüssige Luft lieferte das zweite, angewendete Kältebad. Dass sie sehr gut brauchbare, *constante* Temperaturbäder giebt, fanden frühere schon, wie Holborn und Wien[1]), Kohlrausch etc. Allerdings langsam mit der Zeit ändert sie ihre Temperatur (l. c. p. 217). Wie ich die flüssige Luft verwendete, war sie bezüglich ihrer Temperatur wohl constant während der Versuchsreihen, nicht aber, wie sich erwarten lässt, in den zeitlich verschiedenen Lieferungen, die ich erhielt; da hatte sie bald -188^0, bald -185^0 oder -182^0. Doch war die Temperatur mit einer einzigen Ausnahme (vgl. Tab. V) während aller Abkühlungsversuche mit dem Petrolätherapparat nahezu dieselbe, und zwar mit dem Thermoelement gemessen: $-185{,}38^0$ (entsprach der elektromotorischen Kraft 7220 μ-Volt). In der bezeichneten Tabelle finden sich drei Versuche mit der Temperatur $-187{,}65^0$ im Abkühlungsbad. Wie schwer diese Temperaturdifferenz ins Gewicht fällt,

1) L. Holborn und M. Wien, Wied. Ann. **59**. p. 217. 1896; vgl. auch F. Wroblewski, Wied. Ann. **25**. p. 371. 1885 und **26**. p. 134. 1885; sowie Kohlrausch, Wied. Ann. **60**. p. 464. 1897.

zeigt ein Vergleich der Abkühlungszeiten (Tab. V). Kleine Abweichungen (bis zu 20 μ Volt) durften vernachlässigt werden. Als Behälter für die flüssige Luft dienten dünne, dicht mit Wolle umgebene Glasgefässe. Um während der Versuche immer dieselbe Niveaufläche im Kältebad der flüssigen Luft zu haben, musste das nötige Quantum immer nachgegossen werden, wenn ein Abnehmen der flüssigen Luft durch Verdampfen wahrgenommen werden konnte, die Temperatur im Kältebade wurde während der Abkühlungsversuche immer gemessen, beides musste natürlich durch einen Gehülfen geschehen.

§ 5. Die Berechnung der Versuche.[1]

1. Bezeichnet k_t die Wärmeleitungsfähigkeit eines Gases für eine zu bestimmende Mitteltemperatur t, dann v_t die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in der Hülle, C den Wasserwert des Thermometers bei dieser Temperatur t, σ die Strahlungsconstante und g_1 wie g_2 Correctionsglieder, so dienen zur Berechnung von k die zwei Gleichungen:

$$C_t \cdot v_1 = k_t \frac{4\pi R_1 r}{R_1 - r} + \sigma \cdot 4\pi r^2 + g_1$$

und

$$C_t \cdot v_2 = k_t \frac{4\pi R_2 r}{R_2 - r} + \sigma \cdot 4\pi r^2 + g_2 \,.$$

Dabei bedeutet v_1 die Abkühlungsgeschwindigkeit für die Hülle mit dem (kleineren) Radius R_1, v_2 die nämliche Grösse für die Hülle vom (grösseren) Radius R_2; von den Gliedern rechts in den zwei Gleichungen beziehen sich je die ersten auf den durch „Leitung" übertragenen Wärmeteil und zeigen die Abhängigkeit dieses Anteiles vom Radius der Hülle, die zweiten Glieder, ihrem Werte nach gleich, geben den Anteil der Strahlung und lassen diese, wie es der Fall ist, als unabhängig erkennen von der Hülle, die Correctionsgrössen g_1 und g_2 endlich beziehen sich auf den Stiel des Thermometers innerhalb der Hülle. Von ihnen, wie überhaupt von der Einwirkung des Stieles soll später noch die Rede sein; für jetzt

---

1) Ueber die Versuchsanordnung, vgl. Dissertationsschrift p. 27.

sei nur bemerkt, bei der Bestimmung des k aus den zwei Gleichungen heben sich die zwei Correctionsgrössen zum guten Teil auf. Setzt man nun in erster Annäherung $g_1 - g_2 = 0$, dann erhält man zwei Gleichungen für die Wärmeleitungsconstante:

$$(I) \qquad k_t = \frac{C_t (R_1 - r)(R_2 - r)(v_1 - v_2)}{4 \pi r^2 (R_2 - R_1)}.$$

2. Die Abkühlungsgeschwindigkeit v wurde berechnet nach Winkelmann[1]); er bestimmte die v nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz durch

$$v = \log \left\{ \frac{t_0 - \vartheta}{t_1 - \vartheta} \right\} \frac{1}{\log e} \frac{1}{T_1},$$

wo hier ϑ die Temperatur der Hülle oder des Bades, T_1 die Zeit und t_0 die Temperatur des Thermometers ist zur Zeit 0.

Oder wenn ich die Temperatur von der Temperatur des Bades an, diese gleich Null gesetzt, rechne und mit ϑ die Zeit bezeichne:

$$v = \log \left(\frac{t_0}{t_1} \right) \frac{1}{\log e} \frac{1}{\vartheta_1}.$$

Aus der Beobachtungsreihe der t und ϑ berechnete Winkelmann nach seinem ersten Verfahren den Mittelwert der v, und bestimmte hernach nach einem (l. c.) angegebenen Verfahren, auf welche Mitteltemperatur dieser Wert sich beziehe. Auf diese Weise war die Frage nach der Abhängigkeit der Grösse v von der Temperatur sehr einfach gelöst. Es gehörte also zum Werte

$$v_t = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \ldots + v_n}{n}$$

die Temperatur

$$t = \frac{n \cdot t_0 + t_1 + t_2 + \ldots + t_n}{4 n}.$$

Diese Methode hat dann Winkelmann[2]) im Jahre 1880 verbessert, in dieser verbesserten Methode giebt er in der Berechnung der mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit den ein-

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 514—517. 1876.
2) A. Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 480 u. 481. 1880.

zelnen Werten v_1, v_2, v_3 ... die Gewichte der dazugehörigen Abkühlungszeiten t_1, t_2, t_3 ... deshalb, weil bei dem bloss einfach arithmetischen Mittel die bei der Beobachtung der kleineren Abkühlungszeiten auftretenden Beobachtungsfehler um vieles schwerer ins Gewicht fallen, als die bei der Messung grösserer Abkühlungszeiten begangenen. Es wäre also nach der verbesserten Winkelmann'schen Berechnungsweise, wenn ϑ die Zeit, t die Temperatur bedeutet:

$$v_t = \frac{v_1 \vartheta_1 + v_2 \vartheta_2 + v_3 \vartheta_3 + \ldots + v_n \vartheta_n}{\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \ldots + \vartheta_n},$$

und analog die entsprechende Temperatur:

$$t = \frac{t_0}{4} + \frac{t_1 \vartheta_1 + t_2 \vartheta_2 + t_3 \vartheta_3 + \ldots + t_n \vartheta_n}{4(\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \ldots + \vartheta_n)}.$$

Zur Berechnung dieses v_t ist es durchaus nicht notwendig, erst die v_1, v_2, v_3 ... einzeln zu bestimmen und sie dann mit den zugehörigen Abkühlungszeiten zu multipliciren, denn da

$$v_n \vartheta_n = \frac{1}{\log e} \left\{ \log t_0 - \log t_n \right\},$$

so ist einfach

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} v_t = \dfrac{n . \log t_0 - \sum (\log t_\nu)}{\log e . \sum (\vartheta_\nu)} \\ \text{und} \\ t = \dfrac{t_0}{4} + \dfrac{\sum (t_\nu . \vartheta_\nu)}{4 \sum (\vartheta_\nu)}. \end{cases}$$

Die einzelnen Werte v_1, v_2, v_3 ... habe ich, obwohl für den Mittelwert v_t nicht gefordert, dennoch ausgerechnet und in den Tabellen angeführt, weil man an ihnen die Aenderung mit der Temperatur verfolgen kann. Es zeigen diese Werte $v \log e$ ein langsames, stetiges Abnehmen mit ganz wenigen Ausnahmen, welchen die Bedeutung von Beobachtungsfehlern zukommt. Die mittlere Temperatur t, auf welche das v_t sich bezieht, ist auch bei den einzelnen Tabellen bemerkt.

Die Mittel der Abkühlungszeiten sind auf zweifache Weise berechnet; das eine Mal sind es die arithmetischen Mittel der beobachteten Grössen schlechtweg, das andere Mal sind sie bestimmt worden auf folgende Weise:

Ist 0, ϑ_1, ϑ_2, $\vartheta_3 \ldots \vartheta_n$ die Reihe der notirten Abkühlungszeiten, dann t_0, t_1, t_2, $t_3 \ldots t_n$ die Reihe der abgelesenen Temperaturen, so gilt: es kühlt sich das Thermometer ab

$$\begin{array}{llll} \text{um} & (t_0 - t_1)^0 & \text{in} & \vartheta_1 \text{ sec,} \\ ,, & (t_1 - t_2)^0 & ,, & (\vartheta_2 - \vartheta_1) \text{ sec,} \\ ,, & (t_2 - t_3)^0 & ,, & (\vartheta_3 - \vartheta_2) \text{ sec,} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \text{um} & (t_{n-1} - t_n)^0 & \text{in} & (\vartheta_n - \vartheta_{n-1}) \text{ sec.} \end{array}$$

Die Differenzen ϑ_1, $(\vartheta_2 - \vartheta_1)$, $(\vartheta_3 - \vartheta_2)$, $\ldots (\vartheta_n - \vartheta_{n-1})$ wurden für die einzelnen Versuche berechnet, aus den Werten dieser Differenzen wurde das arithmetische Mittel genommen, d. h. also das Mittel aus allen ϑ_1 sowie das Mittel aus allen $(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ etc. und aus diesen Mittelwerten wurden mittlere ϑ_1, ϑ_2, $\vartheta_3 \ldots \vartheta_n$ berechnet.[1]) Auf diese Art werden die Beobachtungsfehler möglichst verteilt und insbesondere verteilt auf das Intervall, wo sie entstanden, und sie übertragen sich nicht so sehr auf die folgenden Intervalle. Versuche mit Drucken, bei denen auch die Strömungen noch Einfluss haben, werden in den Tabellen dennoch angeführt, um auch in die Wirkung der Strömungen bei tiefen Temperaturen einen Einblick zu gewinnen.

3. Der Temperaturcoefficient γ ergiebt sich aus:

$$\text{(III)} \qquad \frac{k_T}{k_t} = \frac{k_0(1 + \gamma \cdot T)}{k_0(1 + \gamma \cdot t)} = \frac{C_T \cdot (V_1 - V_2)}{C_t(v_1 - v_2)} \cdots$$

Dabei sind C_T, V_1 und V_2 die auf T sich beziehenden, schon definirten Grössen, C_t, v_1 und v_2 gehören zu t. Man sieht, dass die Dimensionen der Apparate bei der Berechnung der γ in Wegfall kommen, γ aber abhängig ist vom Quotienten der Wasserwerte bei den verschiedenen Temperaturen.

Noch sind die Wasserwerte C_t und C_T anzugeben, welche sich auf die Mitteltemperaturen beziehen.

Es ist:

$$t = -59^0,$$
$$T = -149{,}5^0.$$

1) Zum Unterschied von dem gewöhnlichen Mittel sind die Columnen, welche die so berechneten Mittel enthalten, oben mit einem Stern * bezeichnet.

Dazu gehören:

$$C_t = 0{,}1435,$$
$$C_T = 0{,}1528\,.$$

Bei der Berechnung dieser Wasserwerte des Petrolätherthermometers (bez. seines Gefässes) wurde nicht nur auf die Aenderung der specifischen Wärme des Petroläthers und des Glases mit der Temperatur Rücksicht genommen, sondern auch auf die Abhängigkeit der Dichte des Petroläthers von der Temperatur, welche hier nicht vernachlässigt werden kann. Es liegen dabei die Resulate von § 3 dieser Arbeit zu Grunde.

I. Bestimmung der Leitungsfähigkeit k für atmosphärische Luft und des Temperaturcoefficienten γ.

Die atmosphärische Luft wurde in der üblichen Weise gewaschen und gehörig getrocknet in den Apparat geleitet. In den folgenden vier Tabellen (III—VI) finden sich die Abkühlungszeiten für dieses Gas in den zwei verschiedenen Hüllen und Bädern. Unter der Rubrik Bemerkungen finden sich die letzten Grundlagen der Berechnung, nämlich die constanten Zähler $n \,.\log t_0 - \Sigma(\log t_\nu)$ der Gleichung (II), § 5, für die Abkühlungsgeschwindigkeit v, die Summe der Abkühlungszeiten $\Sigma(\vartheta_\nu)$; dann die v_t und v_T selber mit Angabe der berechneten t und T; bei den v_t und v_T habe ich die Indices t und T weggelassen und sie nur mit v_1 und v_2 bezeichnet, wo die Indices auf die Hüllen sich beziehen. Es ergiebt sich also

1. für k_{-59}: $(v_1 - v_2)\log e = 0{,}000146$; und daraus nach Gleichung (I), § 5, k_{-59} selber zu

$$k_{-59} = 0{,}000\,036\,78 \, \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}\,,$$

2. für $k_{-149,5}$: $(v_1 - v_2)\log e = 0{,}0000800$; und $k_{-149,5}$ selber wird

$$k_{-149,5} = 0{,}000\,021\,46 \, \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}\,,$$

3. aus diesen zwei Werten:

$$k_0 = 0{,}000\,046\,77 \, \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}$$

und

$$\gamma = 0{,}00362\,,$$

ein Zahlenwert, wie ihn die Maxwell'sche Theorie verlangt.

1. Abkühlung im Kältebad (−80,58°).

Tabelle III.

a) Kleine Hülle.

Temperatur t	1 Atmosph. Druck ϑ	2 $p = 40$ mm ϑ	3 $p = 20$ mm ϑ	4 $p = 10$ mm ϑ	5 $p = 10$ mm ϑ	6 $p = 5$ mm ϑ	7 Mittel *	8 Mittel aus 3, 4, 5	$v \log e$ nach 8	Bemerkungen
−16,22°	0	0	0	0	0	0	0	0	—	
−21,54	13	21,4	21,9	23,6	23,6	23,1	23	23,4	0,001601	
−26,74	27	45,4	45,8	49,2	48,8	48,6	48	48,8	1588	
−31,82	42	73,3	73	77,4	77,2	78,1	76,9	77,5	1556	Aus 7:
−36,55	60	102,8	103,8	107,5	108,6	109,5	106,6	108,4	1536	$n . \log t_0 - \Sigma(\log t_\nu)$
−41,98	82	137,5	138,7	143,3	145	145,2	142,3	144,5	1531	$= 3,74507$
−47,02	107	176,6	178,9	184	185,2	186,3	182,7	185	1528	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 2539,3$
−52,07	138	222,4	225,7	232,1	233	237,2	230,3	233	1518	
−56,90	172	272,3	288,1	292,6	291	295,5	288,9	292	1493	$v_1 \log e = 0,001475$
−61,80	213	351,4	356,4	365,2	365,6	375	362,4	366	1462	$t = (-58,95°) = -59°$
−66,64	268	407,2	455,4	466,7	467,4	477,8	463,3	468,8	1422	
−71,51	360	542,2	609,6	619,1	615,9	643,5	614,9	617,5	1378	

Tabelle IV.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm ϑ	2 $p=40$ mm ϑ	3 $p=20$ mm ϑ	4 $p=10$ mm ϑ	5 $p=5$ mm ϑ	6 Mittel *	7 Mittel aus 2, 3, 4, 5	$v \log e$	Bemerkungen
−16,22°	0	0	0	0	0	0	0	—	
−21,54	23,1	25,5	25,15	26,1	26	25,6	25,8	0,001452	
−26,74	48	52,5	53,8	54,2	53,8	53,4	53,7	1443	
−31,82	76,8	83	85	85,7	85,1	84,5	84,9	1418	Aus 6:
−36,55	108,7	117	118,7	118,5	120	119,1	119,2	1402	$\Sigma(\vartheta_v) = 2817,3$
−41,98	145,5	157,5	159,6	158,5	161	159,6	159,1	1391	
−47,02	188,3	203,3	205,7	204,8	207,9	205,9	205,9	1373	$v_2 \log e = 0,001329$
−52,07	239,6	256,6	258,3	256,8	262	259,6	259	1362	t wie Tab. III.
−56,90	300,8	322,7	324,2	321,6	327	324,7	323,8	1337	
−61,80	380,8	406,7	405	403	409	406,2	405,6	1316	
−66,64	487,5	514	510,1	509,8	514,8	512,1	511	1297	
−71,51	645	669	665	661	670	666,6	664,9	1276	

2. Abkühlung in flüssiger Luft (−185,38°).

Tabelle V.

a) Kleine Hülle.

Temp. t	1 $p=40$ mm ϑ	2 $p=20$ mm ϑ	3 $p=15$ mm ϑ	4 Mittel *	5 Mittel aus 1, 2, 3	$v \log e$ aus 4	Bemerkungen	6 $p=50$ mm ϑ	7 $p=50$ mm ϑ	8 $p=40$ mm ϑ	Bemerkung
− 85,89°	0	0	0	0	0	—		0	0	0	
− 90,31	21,85	21,45	22	21,65	21,7	0,000 9119		20,75	20,45	21,15	
− 95,21	45,3	44,35	45,6	44,95	44,8	9511		42,5	41,85	42,85	
− 99,97	70,15	69,3	71	69,85	70,15	9491		65,7	65,2	66,05	
−104,66	95,15	96,25	97,8	96,25	96,4	9437	Nach 7:	90	89	92,05	
−109,44	125,15	127,25	126	125,85	126,1	9324	$n.\log t_0 - \Sigma(\log t_\nu)$	116,6	116	120,15	
−114,00	157,25	159,2	158	157,9	158,1	9132	= 4,07697	145	145	151,5	In 6, 7 u. 8
−118,66	190,05	191,1	190,2	191,5	190,4	9063	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 4715,9$	176,75	178	182,25	sind die Ab-
−123,32	226,25	226,6	227,9	228	226,9	8992		213	215	217	kühlungszeiten
−128,00	266,25	266,8	267,9	268,2	266,9	8912	$v_1 \log e$	252,65	254,5	253,35	für flüssige Luft
−132,67	309,65	308,9	310,8	311,8	309,7	8849	= **0,0008645**	294	296,5	295	von −187,65°
−137,85	359,05	—	359,6	362,3	359,3	8731	$\boldsymbol{T = -149,43°}$	343,05	345,3	—	
−142,05	417,05	—	416,7	418,5	416,85	8626		401,8	399,1	—	
−146,76	483,15	—	482,4	484,25	482,7	8488		468,1	459,2	—	
−151,50	558,05	—	559,2	558,1	558,6	8388		538,9	529	—	
−156,26	643,65	—	643	642,8	643,8	8299		618	609	—	
−161,07	747,05	—	738,8	741,9	742,9	8250		712,6	708	—	

Tabelle VI.

b) Grosse Hülle.

Temp. t	1 $p = 50$ mm ϑ	2 $p = 40$ mm ϑ	3 $p = 30$ mm ϑ	4 $p = 20$ mm ϑ	5 $p = 10$ mm ϑ	6 $p = 5$ mm ϑ	7 Mittel *	$v \cdot \log e$ aus 7	Bemerkungen
− 85,89°	0	0	0	0	0	0	0	—	
− 90,31	20,25	23,1	23,4	25,1	23,5	28,1	24,4	0,000 8092	
− 95,21	41,65	46,8	48,85	51,3	48,9	58,8	49,6	8658	
− 99,97	66,05	72,7	75,6	79	76,3	91,7	76,1	8711	
−104,66	88,25	100	103,75	107,8	105,1	126,2	104,45	8696	
−109,44	114,35	129,4	134,1	140,55	137	164,7	135,95	8631	
−114,00	142,55	162,9	167,8	172,85	172	205,7	169,35	8517	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 5196,5$
−118,66	172,45	197,1	205,85	209,85	209,1	250,8	205,95	8427	
−123,32	205,75	237,1	248,8	250,2	249,4	298,6	246,8	8307	$v_2 \log e = 0,000\,7845$
−128,00	242,15	280,7	294,1	295,65	293	351,7	292,3	8177	
−132,67	282,85	330,5	343,6	344,7	341,8	411,6	341,9	8069	$T = -149,46°$
−137,35	327,85	385,8	398,5	398,15	398,5	476,9	397,1	7966	
−142,05	377,7	451,2	460,8	457,8	461,9	554	459,9	7849	
−146,76	434,95	523,7	529,95	523,7	535,7	641	530,7	7745	
−151,50	487	605,9	605,9	601,1	605,1	733	611,9	7646	
−156,26	565,7	706,7	703,95	696	700,5	851,7	709,5	7523	
−161,07	640,65	841,8	831,4	810	831,8	1004,2	840,6	7335	

II. Bestimmung der Leitungsfähigkeit k für Wasserstoff und des Temperaturcoefficienten γ.

Das Gas wurde gewonnen aus chemisch reinem Zink und verdünnter Salzsäure, in concentrirter Kalilauge gewaschen, dann mit concentrirter Schwefelsäure (in einem Turm und in Trockenröhren mit Glasperlen), sowie mit Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet. Die Beobachtungen mit dem ersten Kältebad gingen sehr gut von statten (vgl. Tab. VII und VIII). In flüssiger Luft jedoch machte sich folgende Störung bemerkbar. Wegen der raschen Abkühlung des Thermometers infolge der relativ grossen Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs trat bei mehreren Versuchen ein „Reissen" des Thermometerfadens ein; die oberen Schichten des Petroläthers konnten den unteren, rasch sich zusammenziehenden Schichten im Stiel der Hülle nicht mehr folgen, es bildeten sich in dem untersten Teile der Capillare leere Blasen, welche bei der Erwärmung des Thermometers wieder zusammengingen. Die Cohäsion des Petroläthers konnte die Adhäsionskräfte am Glas nicht mehr überwinden. Dieses „Reissen" des Fadens trat ungefähr bei der Temperatur -150^0 und merkwürdigerweise bei der grösseren Hülle lieber ein als bei der kleineren, jedoch nicht bei allen Versuchen, sodass hier die Methode nicht versagte. Die unbrauchbaren Versuche wurden eliminirt, die Tabellen IX und X enthalten die verwendbaren.

Um zu zeigen, wie sich bei den Abkühlungsversuchen diese Störung geltend macht, habe ich in Tab. X, Columne 4 einen solchen Versuch vollständig angeführt. Bis zur Temperatur -137^0 (mit einem Strich bezeichnet) geht die Abkühlung sehr regelmässig vor sich, sodass sie die Werte Columne 3 bestätigt; von da ab scheint die Bildung der leeren Blasen zu beginnen, welche dann allmählich eine solche Verzögerung der Abkühlungszeiten herbeiführt, dass die schliessliche Differenz bis zu 35 Sec. (= 16 Proc.) anwächst.

Unter der Rubrik „Bemerkungen" finden sich in den folgenden Tabellen wieder die letzten Angaben, wie in den vorausgegangenen Tabellen, die Constanten $(n \log t_0 - \Sigma(\log t_\nu))$ sind nicht wiederholt, wie auch in den später folgenden

Tabellen. Auf Grund dieser Zahlen ergiebt sich also für Wasserstoff:

1. für $k_{-59,5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0{,}000\,950$; und daraus

$$k_{-59} = 0{,}000\,2393 \, \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}};$$

2. für k_{-150}: $(v_1 - v_2) \log e = 0{,}000\,438$ und daraus

$$k_{-150} = 0{,}000\,1175 \, \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}};$$

3. aus diesen zwei Werten:

$$k_0 = 0{,}000\,3186 \, \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}}$$

und der Temperaturcoefficient $\gamma = \mathbf{0{,}00422}$; ein Wert, der grösser ist als der von der Maxwell'schen Theorie geforderte und sich durch die geschilderten Störungen bei den Versuchen mit diesem Gase erklären lässt.

1. Abkühlung im Kältebad ($-80{,}58°$).

Tabelle VII.

a) Kleine Hülle.

…tur	1 Atmosph. Druck ϑ	2 $p = 50$ mm ϑ	3 $p = 30$ mm ϑ	4 $p = 10$ mm ϑ	5 Mittel *	6 Mittel aus 2, 3, 4	$v \log c$	Bemerkungen
,22°	0	0	0	0	0	0	—	
,54	4,7	5,2	5,2	5,05	5,1	5,15	0,007347	
,74	9,7	10,5	11,1	10,7	10,7	10,8	7244	
,82	15,6	16,6	17	16,85	16,7	16,8	7222	Nach 5:
,55	22,5	23,75	23,9	24,1	23,5	23,9	7090	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 559{,}5$
,98	29,85	31,85	32,25	32,2	31,6	32,1	7025	
,02	38,4	40,8	40,95	41,7	40,9	41,15	6914	$v_1 \log e = \mathbf{0{,}006693}$
,07	49	51,25	51,9	51,9	51,5	51,7	6866	$t = -\ 59{,}5°$
,90	61,6	63,75	64,65	65,15	63,7	64,5	6817	
,80	77,6	80,35	81,5	82	80,3	81,3	6661	
,64	98,8	101,4	102,8	104	101,5	102,7	6545	
,51	130,8	134,2	135,8	137	134	135,7	6354	

Tabelle VIII.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm ϑ	2 $p=30$ mm ϑ	3 $p=10$ mm ϑ	4 Mittel *	5 Mittel aus 1, 2, 3	$v \log e$	Bemer
$-16,22^\circ$	0	0	0	0	0	—	
$-21,54$	5,9	6,1	6,1	6	6,05	0,006245	
$-26,74$	12,6	12,5	12,45	12,5	12,5	6201	
$-31,82$	19,9	19,9	20	19,9	19,9	6058	Nac
$-36,55$	28	26,95	28,25	27,6	27,55	6034	$\Sigma(\vartheta_\nu)$:
$-41,98$	37,2	37,15	37,25	37,2	37,2	5960	
$-47,02$	48,4	47,65	47,8	47,8	47,95	5918	$v_2 \log e =$
$-52,07$	59,8	59,4	60	60,6	59,75	5835	$t = -$
$-56,90$	74,5	74,1	74,85	75,3	74,5	5634	
$-61,80$	92,2	93	93,1	93,8	93	5703	
$-66,64$	117	117,1	117,15	117,9	117,1	5635	
$-71,51$	152,8	152,1	153,1	153,5	152,7	5544	

2. Abkühlung in flüssiger Luft ($-185,38^\circ$).

Tabelle IX.

a) Kleine Hülle.

Temperatur t	1 $p=50$ mm ϑ	2 $p=30$ mm ϑ	3 $p=10$ mm ϑ	4 Mittel aus 2, 3	$v \log e$	Bemerkungen
$-85,89^\circ$	0	0	0	0	—	
$-90,31$	5,15	5,1	5,1	5,1	0,003871	
$-95,21$	10,6	10,55	10,9	10,7	3817	
$-99,97$	16,3	16,7	16,9	16,8	3922	
$-104,66$	22,3	22,8	23,2	23	3915	
$-109,44$	28,8	29,6	30,1	29,8	3898	Nach 4
$-114,00$	35,9	37	38	37,5	3796	
$-118,66$	43,5	45,1	45,9	45,5	3781	$\Sigma(\vartheta_\nu) = 1148,8$
$-123,32$	51,7	53,9	54,6	54,2	3755	
$-128,00$	60,8	64,2	64,6	64,4	3700	$v_1 \log e = 0,003\,54$
$-132,67$	70,3	75,1	75,1	75,1	3669	$T = -149,78^\circ$
$-137,35$	81,4	87,95	87,6	87,6	3627	
$-142,05$	93,5	101,7	101,2	101,2	3567	
$-146,76$	—	117,1	117	117	3512	
$-151,50$	—	—	135	135	3466	
$-156,26$	—	—	157,9	157,9	3378	
$-161,07$	—	—	186	186	3290	

Tabelle X.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 $p = 50$ mm ϑ	2 $p = 10$ mm ϑ	3 $p = 10$ mm ϑ	4 Mittel aus 2, 3	$v \log e$	Bemerkungen
– 85,89°	0	0	0	0	—	
– 90,31	5,8	6	5,85	5,9	0,003291	
– 95,21	12,1	12,2	12,15	12.2	3504	
– 99,97	18,5	19,2	19,1	19,15	3453	
–104,66	25,5	26,3	26,2	26,25	3455	
–109,44	33,2	34	34	34	3451	
–114,00	42,4	43	42,7	42,85	3354	Nach 2
–118,66	50,6	52,2	51,9	52,05	3325	$\Sigma(\vartheta_v) = 1310,1$
–123,32	60,5	62,6	62,1	62,35	3243	
–128.00	71,2	73,3	73,85	73,6	3260	$v_2 \log e = 0{,}003\,111$
–132,67	82,9	86,1	86,75	86,4	3205	$T = -150{,}2°$
–137,35	96,3	100	102	101	3163	
–142,05	112,2	116	119,7	—	3112	
–146,76	129,5	134,1	140,8	—	3065	
–151,50	149,3	155,5	165,8	—	3009	
–156,26	173,5	180	201	—	2964	
–161,07	203,5	209,6	244,9	—	2920	

III. Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit k für Kohlensäure und des Temperaturcoefficienten γ.

Das Gas wurde aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt, in einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gereinigt, durch und über concentrirte Schwefelsäure, durch Chlorcalcium und über Phosphorsäureanhydrid in den Apparat geführt. Versuche mit Kohlensäure wurden nur mit der Kältemischung aus Aether und fester Kohlensäure angestellt. Tab. XI und XII enthalten die Angaben. Die Abkühlungszeiten mussten hier entsprechend der geringen Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlensäure viel grösser ausfallen, als bei den vorausgegangenen Versuchen.

Die Abkühlung erfolgte so langsam, dass bei der Bestimmung des Zeitmomentes für die abzulesende Einstellung namentlich bei den tieferen Temperaturen oft zwei Zeitpunkte

Tabelle XI.

Abkühlung im Kältebad (– 80,58°).

a) Kleine Hülle.

Temperatur t	1 p = Atmosph. Druck ϑ	2 p = 50 mm ϑ	3 p = 50 mm ϑ	4 p = 30 mm ϑ	5 Mittel	$v \log e$	Bemerk
– 16,22°	0	0	0	0	0	—	
– 21,54	17,4	31,3	31	31,2	31,2	0,001201	
– 26,74	37,3	65,2	65,9	65,7	65,6	1182	
– 31,82	59,2	104,3	104,7	104,7	104,6	1152	
– 36,55	83,4	147,5	148	148,4	148,2	1112	$\Sigma(\vartheta_\nu)$ =
– 41,98	113	197,8	199	198,9	198,6	1119	
– 47,02	147	257,7	258,5	257,1	257,8	1097	$v_1 \log e$ = 0
– 52,07	188,2	327,1	326,5	324,7	326,1	1084	t = –
– 56,90	238,9	413,5	409,6	407,6	410,2	1058	
– 61,80	306,9	519,4	513,5	511,6	514,8	1039	
– 66,64	401,2	659,4	652,4	652,9	654,9	1014	
– 71,51	547,7	875,4	857	864,5	865,6	0983	

Tabelle XII.

b) Grosse Hülle.

Temperatur t	1 Atmosph. Druck ϑ	2 p = 30 mm ϑ	3 p = 10 mm ϑ	4 Mittel	$v \log e$	Bemerku
– 16,22°	0	0	0	0	—	
– 21,54	17	32,5	36,4	34,4	0,001088	
– 26,74	36,2	69,4	75,4	72,4	1070	
– 31,82	57,2	111,5	120,4	115,4	1044	
– 36,55	81,8	159,4	169,4	164,4	1014	$\Sigma(\vartheta_\nu)$ =
– 41,98	110,9	215,7	228,2	221,8	1001	
– 47,02	144,8	279,5	294,9	287,2	0985	$v_2 \log e$ = 0,(
– 52,07	186,1	356	377,2	366,6	0964	t = –
– 56,90	238,7	453,9	471,4	462,6	0939	
– 61,80	307	579,9	593,4	586,6	0912	
– 66,64	404,2	337,9	749,3	743,6	0893	
– 71,51	563,3	987,3[1]	987,4[1]	987,35	0864	

1) Es ist selbstverständlich nur Zufall, dass die zwei letzten Zahl in 2 und 3 nahezu einander gleich sind.

Tabelle XIII.

Temp. t	Kleine Hülle 1 $p = 50$ mm ϑ	2 $p = 30$ mm ϑ	3 $p = 30$ mm ϑ	4 $p = 10$ mm ϑ	5 Mittel	Bemerkungen	Grosse Hülle 1 $p = 30$ mm ϑ	2 $p = 10$ mm ϑ	3 Mittel	Bemerkungen
$-16{,}22^\circ$	0	0	0	0	0	$\Sigma(\vartheta) = 96{,}65$	0	0	0	$\Sigma(\vartheta) = 106{,}8$
$-21{,}54$	31,3	31,4	31	30,9	31,15	$v_1 \log e = 0{,}001189$	32,4	36,4	34,4	$v_1 \log e = 0{,}001077$
$-26{,}74$	65,2	65,4	66	65,4	65,5	$t_1 = -50{,}5^\circ$	69,4	75,4	72,4	$t_2 = -50{,}5^\circ$

Tabelle XIV.

Temp. t	Kleine Hülle 1 $p = 50$ mm ϑ	2 $p = 50$ mm ϑ	3 $p = 30$ mm ϑ	4 Mittel	Bemerkungen	Grosse Hülle 1 $p = 30$ mm ϑ	2 $p = 10$ mm ϑ	3 Mittel	Bemerkungen
$-61{,}80^\circ$	0	0	0	0	$\Sigma(\vartheta) = 495{,}3$	0	0	0	$\Sigma(\vartheta) = 557{,}6$
$-66{,}64$	138,4	140	145	141,1	$v_1 \log e = 0{,}000899$	158	155,9	156,9	$v_2 \log e = 0{,}000799$
$-71{,}51$	340,5	356	366	354,2	$t_2 = -73{,}5^\circ$	407,4	394	400,7	$t_2 = -73{,}5^\circ$

bestimmt werden konnten, die um mehrere Secunden auseinander lagen. Als zugehöriger Zeitpunkt für die Einstellung wurde die Mitte dieses kleinen Zeitintervalls genommen. So konnten die Beobachtungsfehler herabgesetzt werden. Die Versuche stimmen verhältnismässig gut überein. Die grösste Differenz, welche die zwei untersten Zahlen in Tab. XI, Columne 3 und 4 aufweisen, entspricht einer Abweichung von 2 Proc., fällt also noch ins Bereich der Beobachtungsfehler; indessen zeigen die zwei nächsten, höher gelegenen Zahlen nur mehr 1,7 proc., die folgenden 1,2 proc. Abweichung.

Von Tab. XII kommen die Versuche Columne 3 und 4 in Frage, sie weichen anfangs mehr voneinander ab, als es bei den tieferen Temperaturen der Fall ist.

Da die Versuche nur in dem einen Kältebad ausgeführt wurden, liesse sich wohl das k für die mittlere Temperatur t, nicht aber das γ berechnen, nun habe ich versucht, ob nicht γ doch bestimmt werden könnte aus den Versuchen mit dem einen Kältebad. Es erstrecken sich die Abkühlungsversuche doch auf ein Temperaturintervall von über 55°; sind die beobachteten Werte von einiger Genauigkeit, so müssen sich doch zwei Mitteltemperaturen t_1 und t_2 und die diesen Temperaturen entsprechenden v_1 und v_2 bestimmen lassen, die das γ nach der bisher angewendeten Methode berechnen lassen mit derselben Genauigkeit, mit welcher diese Grössen t_1, t_2 und v_1 und v_2 sich selber ergeben haben. Zu diesem Zwecke nehme ich als erstes Temperaturintervall aus dem grossen Intervall der Tab. XI und XII das von $-16,22^0$ bis $-26,74^0$; als zweites das von $-61,80^0$ bis $-71,51^0$. Die Tab. XIII und XIV enthalten die hierauf bezüglichen Grössen je für die kleine und grosse Hülle. Die $\Sigma(\vartheta)$ sind aus den Mitteln genommen. Die t_1 und t_2, v_1 und v_2 sind berechnet ganz so, wie im Vorausgehenden.

Für die Mitteltemperaturen $t_1 = -50,5^0$ und $t_2 = -73,5^0$ waren die Wasserwerte noch zu bestimmen, deren Werte sich belaufen zu

$$C_1 = 0,1435$$

und

$$C_2 = 0.1450.$$

Auf Grund dieser Zahlen und der Werte in Tab. XIII und XIV ist

1. für $k_{-50,5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0{,}000\,112$ und hieraus

$$k_{-50,5} = 0{,}000\,028\,24 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}};$$

2. für $k_{-78,5}$: $(v_1 - v_2) \log e = 0{,}000100$ und daher

$$k_{-78,5} = 0{,}000\,025\,46 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}};$$

3. aus diesen zwei Werten:

$$k_0 = 0{,}000\,034\,34 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}}$$

und $\gamma = 0{,}00352$; der gefundene Wert für γ ist auch bei Kohlensäure gleich dem von Maxwell geforderten.

Berechnet man aus Tab. XI und XII das k_{-59} auf die gewöhnliche Weise und berechnet man das k_0 unter Voraussetzung des Maxwell'schen Temperaturcoefficienten, so erhält man die Zahlenwerte:

$$k_{-59} = 0{,}000\,026\,45$$

und

$$k_0 = 0{,}000\,033\,84,$$

welche eine gute Uebereinstimmung erkennen lassen mit den Zahlengrössen, wie sie Tab. XIII und XIV ergeben haben.

§ 6. Discussion der Resultate, ihre Stellung zur Theorie.

1. Absolute Wärmeleitungsfähigkeit.

Für *atmosphärische Luft* ergaben die Versuche:

$$k_{-59} = 0{,}000\,036\,78$$

und

$$k_{-150} = 0{,}000\,021\,46.$$

Auf diese zwei Werte gründet sich

$$k_0 = 0{,}000\,046\,77.$$

Die Theorie verlangt nach den neuesten Berechnungen[1]) für diese Grösse

$$k_0 = 0{,}0000455.$$

1) O. E. Meyer, Theorie der Gase. p. 293. Breslau 1899.

Die Uebereinstimmung des durch Beobachtung erhaltenen Wertes mit dem theoretisch geforderten wäre sehr gut; allein vergleicht man dieses k_0 mit den übrigen experimentell bestimmten, so ist er kleiner als alle anderen.

Früher fanden:

Kundt und Warburg	1875	k_0	= 0,000048;
Winkelmann . . .	1875	k_0	= 0,0000531;
Graetz	1881	k_0	= 0,0000483;
Winkelmann . . .	1891	k_0	= 0,0000555;
E. Müller	1896	k_0	= 0,000056.[1])

Für *Wasserstoff* ergaben die Versuche die Werte

$$k_{-59} = \mathbf{0{,}0002393;}$$

$$k_{-150} = \mathbf{0{,}0001175.}$$

Aus diesen Werten ergiebt sich das k_0 für Wasserstoff zu

$$k_0 = \mathbf{0{,}0003186.}$$

Im Gegensatze zu der gleichen Grösse k_0 für atmosphärische Luft zeigt diese Constante viel besseren Anschluss an früher bestimmte Werte.

Es fanden:

Kundt und Warburg	1875	k_0	= 0,000336
Winkelmann . . .	1875	k_0	= 0,000336
Graetz	1881	k^0	= 0,000316
Winkelmann . . .	1891	k_0	= 0,0003829.

Für *Kohlensäure* gestaltete sich die Berechnung der Versuche etwas anders, wie schon angegeben, weil ich aus den Abkühlungsversuchen mit *einem* Kältebad auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung dieses Gases von der Temperatur ermitteln wollte. Gebe ich zunächst den für die erste Mitteltemperatur -59^0 bestimmten Wert, so ist

$$k_{-59} = \mathbf{0{,}00002645.}$$

---

1) Vgl. Näheres die Dissertationsschrift p. 49 u. 50. Ich habe k_0 für atmosphärische Luft auch mit einem Quecksilberapparat bestimmt und unter Annahme der Maxwell'schen Theorie: 0,00004791 gefunden, ein Wert, welcher den obigen, mit dem Petrolätherapparat gefundenen nahezu bestätigt.

Berechne ich daraus unter Annahme des Maxwell'schen Gesetzes (für Kohlensäure ist seine Gültigkeit so ziemlich sicher) das k_0, so erhalte ich für k_0

$$k_0 = 0{,}000\,033\,84; \ldots \alpha.$$

Nun wollte ich k_0 aus den Versuchen selber berechnen. Aus den zwei Werten

$$k_{-50,5} = 0{,}000\,028\,24$$

und

$$k_{-78,5} = 0{,}000\,025\,46$$

ergiebt sich

$$k_0 = 0{,}000\,034\,34; \ldots \beta.$$

Die zwei Werte von k_0 zeigen gute Uebereinstimmung. Der Wert sub β schliesst sich dem Winkelmann'schen Resultat am engsten an.

Es fanden nämlich:

Winkelmann . .	1875	$k_0 = 0{,}0000355$
Graetz	1881	$k_0 = 0{,}00003091$
Winkelmann . .	1891	$k_0 = 0{,}0000327.$

2. Relative Wärmeleitungsfähigkeit.

Sie berechnet sich unabhängig von den Dimensionen der angewendeten Apparate aus den Differenzen der betreffenden Abkühlungsgeschwindigkeiten:

Wasserstoff (k_w) und atmosphärische Luft (k_l) miteinander verglichen giebt

1. für 0^0: $\frac{k_w}{k_l} = 6{,}8$;

2. für -59^0: $\frac{k_w}{k_l} = 6{,}6$;

3. für -150^0: $\frac{k_w}{k_l} = 5{,}6$.

Die Theorie verlangt für dieses Verhältnis 7,1, welches durch die zwei ersten Werte annähernd bestätigt wird.

Vergleicht man schliesslich noch die durch die Versuche erhaltenen Werte mit den theoretisch berechneten Grössen, und setzt man in beiden für Luft $k_0 = 1$, so erhält man als Resultat:

	k_0 beobachtet	k_0 berechnet
für atmosphärische Luft	1	1
„ Wasserstoff	6,8	7,1
„ Kohlensäure	0,73	0,70.

3. Die Temperaturcoefficienten.

Das meiste Interesse an den experimentellen Untersuchungen über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase nimmt der Temperaturcoefficient für sich in Anspruch, er ist auch für die Gastheorie das Wichtigste.

Die Versuche mit dem Petrolätherapparat ergaben:

1. für atmosphärische Luft $\gamma = 0,00362$;
2. „ Wasserstoff $\gamma = 0,00422$
3. „ Kohlensäure $\gamma = 0,00352$

und würden daher aussagen:

„Es ändert sich die Wärmeleitungsfähigkeit der atmosphärischen Luft innerhalb des Temperaturintervalls von 0° bis − 180° mit der Temperatur ausgesprochen im Sinne der Maxwell'schen Theorie, d. h. proportional der absoluten Temperatur selbst; in einiger Annäherung ist dasselbe auch der Fall für Wasserstoff; die Versuche mit Kohlensäure innerhalb des Intervalls von 0° bis − 80° bestätigen gleichfalls entschieden die Maxwell'sche Theorie für dieses Gas."

Was nun zunächst atmosphärische Luft und Wasserstoff anlangt, hat Graetz schon im Jahre 1881 durch seine Versuche gefunden, dass diese zwei Gase ihre Wärmeleitung mit der Temperatur ändern, wie es die Clausius'sche Theorie verlangt. Zehn Jahre später hat Winkelmann[1]) nach früher anderen, zur Maxwell'schen Theorie hinneigenden Werten die gleichen Resultate erhalten.[2])

Diese wie überhaupt alle früheren Bestimmungen der Temperaturcoefficienten sind hergeleitet aus dem Temperaturbereich von 0° bis +100° bez. +200°.

Für Temperaturen oberhalb des Eispunktes würden also die früheren Versuche zum grossen Teil Clausius'sche Temperaturcoefficienten für die zwei Gase erfordern, und für negative Temperaturen ergeben vorliegende Versuche für diese Grössen den Maxwell'schen Wert.

Sind nun die früheren und die gegenwärtigen Resultate miteinander vergleichbar, um aus ihnen für die einander

1) Winkelmann, Wied. Ann. **44.** p. 177. 1891.

2) Ueber weitere Resultate vgl. noch Graetz, Wied. Ann. **45.** p. 298. 1892, wo die Zusammenstellung gegeben ist.

gegenüberstehenden Theorien überhaupt Folgerungen zu ziehen? Sie können dann miteinander verglichen werden, wenn bei ihnen die absoluten Wärmeleitungsconstanten k_0 für die untersuchten Gase einander verhältnismässig nahe kommen. Nun ist bereits (vgl. diesen Paragraph, Abschnitt 1) erwähnt, dass die k_0 für Wasserstoff und Kohlensäure ganz gut übereinstimmen, das k^0 für atmosphärische Luft zeigt insofern eine Abweichung von den früheren Werten, als es kleiner ist, als alle früher erhaltenen, dafür kommt es allerdings auch dem theoretisch geforderten Werte näher als alle übrigen, die Abweichung ist nicht grösser, als es Beobachtungsfehler bewirken können, wie eine nähere Prüfung zeigt.

Angenommen, es kommen die beobachteten Werte für die Temperaturcoëfficienten bei den verschiedenen Temperaturintervallen ober- und unterhalb des Eispunktes wirklich den wahren Werten sehr nahe, so würde für die Theorie etwa folgen:

Die vorliegenden Untersuchungen lassen erkennen, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der zwei Gase Luft und Wasserstoff durchaus nicht so weiter über den Eispunkt herab durch en negativen Temperaturbereich hindurch mit der Temperatur ich ändert, wie die Clausius'sche Theorie dies verlangt, dass ie vielmehr nach unten hin bei tiefen Temperaturen rascher bnimmt, als diese Theorie es erfordert; oder umgekehrt würde as lauten: Die Wärmeleitungsfähigkeit dieser zwei Gase cheint vom absoluten Nullpunkt an durch die tieferen Temperaturen hindurch mit der Temperatur zu wachsen im Sinne ler Maxwell'schen Theorie, nimmt aber nicht so weiter durch len Nullpunkt (Eispunkt) hindurch im Bereich der positiven Temperaturen zu, sondern diese Aenderung nimmt mit wachsender Temperatur (positiver) allmählich ab.

Das hiesse aber eigentlich nichts anderes als: *die Aenderung der Wärmeleitung dieser Gase mit der Temperatur scheint überhaupt nicht so einfach linear vor sich zu gehen, wie die beiden Theorien es erfordern;* möglicherweise sind es moleculare Veränderungen im Gase (Association der Molecüle bei tiefen, Dissociation derselben bei höheren Temperaturen, radiale Veränderungen der Moleküle), welche die einfache Aenderung, wie sie die Theorie verlangt, zu einer komplicirteren gestalten.

Das wäre selbstverständlich nur eine Vermittelung der

früheren, experimentell erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen dieser Untersuchung. Dass diese zu Gunsten der Maxwell'schen Theorie sprechen und zwar einmütig, mehr lässt sich für jetzt ohne weitere Beobachtungen nicht aussagen. Dass die Methode der Versuche sich bewährt hat, haben die absoluten Wärmeleitungsconstanten k_0, die sich aus den Beobachtungen ergeben haben, erkennen lassen.

Bezüglich des Temperaturcoefficienten der Kohlensäure sei schliesslich noch bemerkt, dass der aus dem Beobachtungsintervall von 0° bis −80° resultirende Maxwell'sche Wert mit *den früher beobachteten Werten gut übereinstimmt* und die Gültigkeit der Maxwell'schen Theorie für dieses Gas *auch für tiefe Temperaturen* bestätigt.

Erlaube mir, Hrn. Prof. Graetz für die gütige Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Leitung derselben auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

München, Physik. Inst. d. kgl. Universität, 1900.

(Eingegangen 18. Juli 1900.)

). *Nochmals die Liebenow'sche thermo-namische Theorie der Thermoelektricität;* *von W. Voigt.*

.ls Fresnel durch eine geniale Verallgemeinerung der hens'schen Construction die Gesetze der Doppelbrechung ichtes für zweiaxige Krystalle gefunden hatte, machte er .aran, eine Theorie der betreffenden Erscheinungen zu . Er erfand dazu eine eigene Elasticitätstheorie, welche ine Gleichungen führte, und publicirte letztere nicht als at seiner geometrischen Ueberlegungen, sondern als ·ung aus dieser Theorie.

)ie fortschreitende Wissenschaft hat seine Theorie ver-ı, aber seine Grundgleichungen, durch zahllose Be-;ungen mit allergrösster Schärfe bestätigt, als eines ihrer ,rsten Kleinode wert gehalten.

)ieses klassische Beispiel, dem sich zahlreiche andere en lassen, bringt recht deutlich zur Anschauung, wie die einstimmung der Endresultate mit der Erfahrung zwar *otwendige*, aber nicht eine *hinreichende* Bedingung für ichtigkeit einer Theorie ist, und erläutert, wie man eine ie für unrichtig halten kann, ohne die Uebereinstimmung Resultate mit der Beobachtung zu bestreiten.

.uf den hiermit geschilderten Standpunkt habe ich mich iber der thermodynamischen Theorie der Thermoelektri-les Hrn. Liebenow in einer früheren Notiz[1]) mit aller rücklichkeit gestellt; ich kann daher allen Argumenten, tzt von Hrn. Liebenow[2]) *nur aus dem Endresultat* für ichtigkeit seiner Theorie abgeleitet werden, ein Gewicht zuerkennen. Was die versuchte Verteidigung der Theorie anbetrifft, so beschränke ich mich auf folgende Be-ngen.

lei dem Schweigen des Verfassers über ganz wesentliche ıgen einer *jeden* Theorie der betreffenden Vorgänge war

) W. Voigt, Wied. Ann. 69. p. 706. 1898.

) C. Liebenow, Ann. d. Physik 2. p. 636. 1900.

es mitunter nötig, seine eigentliche Ansicht zu erraten; dies ist allenthalben so geschehen, wie es nach meiner Auffassung *richtig* war und somit der Liebenow'schen Theorie *zum Vorteile* gereichte. An anderen Stellen, wie z. B. bei der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf eigentlich nicht umkehrbare Vorgänge ist nur darauf hingewiesen worden, dass Hr. Liebenow über Schwierigkeiten ahnungslos hinweggleitet, über die nicht wenig Forscher sich die Köpfe zerbrochen haben.

Was Hr. Liebenow gegen diesen einleitenden Teil meiner Kritik vorbringt, scheint mir seine Theorie nicht zu stärken. Ich beschränke mich in dieser Hinsicht auf einen einzigen von ihm erhobenen Einwand, der eine besonders wichtige Frage betrifft, ohne damit etwa den anderen Berechtigung zuzuerkennen.

Nach Hrn. Liebenow ist ein Wärmestrom von einer elektromotorischen Kraft, ein elektrischer Strom von einem Wärmestrom begleitet. Gleichwohl setzt er in seiner Theorie der elektromotorischen Kraft neben einem Wärmestrom, der allein durch die Temperaturverhältnisse bestimmt ist, nur noch den darauf beruhenden elektrischen Strom in Rechnung, ohne dessen thermische Wirkung in Betracht zu ziehen. Ein solches Verfahren ist erlaubt, wenn man den ganzen Vorgang durch successive wechselnde thermoelektrische und elektrothermische Prozesse aufbauen will, und ich nahm dies im Interesse der Liebenow'schen Theorie an, um zu zeigen, dass *selbst dann* seine Schlüsse nicht haltbar sind. Wenn Hr. Liebenow sich jetzt gegen diese Deutung wendet, aber keine andere Begründung seines Verfahrens giebt, so kann ich dadurch mein Bedenken nicht für widerlegt halten.

Nach Erörterung jener Vorfragen habe ich dann gezeigt, dass selbst, wenn man die Bedenken gegen die Liebenow'sche Ausgangsgleichung unterdrückt, deren Anwendung zur Ableitung des Liebenow'schen Satzes unhaltbar ist. Hier liegt der Kernpunkt meiner Kritik; dieser wird aber durch die Liebenow'sche Erwiderung gar nicht berührt.

Dagegen wendet sich Hr. Liebenow sehr ausführlich gegen ein beiläufig geäussertes Bedenken betreffs der Unbestimmtheit des Vorzeichens in seinem Satze. Auch über diesen Punkt will ich mich kurz äussern.

Gewiss kommen unbestimmte Vorzeichen auch in anderen, nerkannten Theorien vor, aber dort doch in ganz anderer Veise. Häufig führt die Theorie das Gesetz eines Vorganges uf eine Anzahl *ihm individueller* Parameter zurück, deren *ahlenwert* und somit auch deren *Vorzeichen* die Theorie unntschieden lässt, und demgemäss die Beobachtung zu bestimmen at. Aber in Hrn. Liebenow's Satz kommen solche Paraneter nicht vor; Zahlenwerte und Vorzeichen aller in ihm entaltenen Constanten sind gegeben, und *trotzdem* ist das Voreichen der gesuchten Grösse unbestimmt. Ich meinerseits enne keinen Fall im ganzen Gebiete der Physik, den man hierzu in Parallele stellen könnte, und darum habe ich es als „kaum denkbar“ bezeichnet, dass eine Theorie, die zu einem solchen Endresultat führt, haltbar sein könnte. —

Bei der wiederholt betonten, sehr merkwürdigen Uebereinstimmung des Liebenow'schen Satzes mit der Erfahrung habe ich persönlich das Bedürfnis gefühlt, mir klar zu machen, welche Umstände in Wirklichkeit stattfinden müssen, damit die Beobachtungen mit diesem Satz *vereinbar* seien und habe die darauf bezügliche Untersuchung mitgeteilt. Die maassgebenden Beobachtungen betreffen nämlich nicht direct den Inhalt jenes Satzes, sondern nur gewisse Folgerungen aus ihm für einen geschlossenen Leiterkreis; daher war es nötig, die Formeln für einen solchen aufzustellen und mit dem Liebenow'schen Satz zu vergleichen.

Ich finde hierbei, dass unter gar nicht so unwahrscheinlichen Umständen die erhaltene Schlussgleichung in Annäherung mit dem Liebenow'schen Satz *vereinbar* ist, und zwar unabhängig von dem (darin unbestimmt bleibenden) Vorzeichen. Dass hierin kein *Beweis* des Satzes oder gar eine Rechtfertigung des unbestimmten Vorzeichens liegt, scheint mir selbstverständlich, und ich verstehe daher nicht, wie Hr. Liebenow an diese Ueberlegungen derartige Bemerkungen anknüpfen kann, wie er factisch thut.

Am Schluss meiner Notiz wende ich mich gegen die Anwendungen, die Hr. Liebenow von seinem Satz auf Dielektrica nacht, weil sie mit allbekannten Beobachtungsthatsachen im Widerspruch stehen. Hr. Liebenow bestreitet diese Thatachen. Es kann nicht die Aufgabe dieser Zeilen sein, hier

das betreffende Material zur Widerlegung zusammenzustellen, das sich in jeder ausführlicheren „Experimentalphysik"[1]) findet.

Zum Schluss bemerke ich, dass, obwohl mir eine thermodynamische Begründung des Liebenow'schen Satzes weder geliefert scheint, noch auch überhaupt wahrscheinlich ist, ich eine Ableitung desselben auf Grund der Vorstellungen von W. Weber, die neuerdings von den Herren F. Kohlrausch, Giese, Riecke und Drude mit teilweise grossem Erfolg als Ausgangspunkt theoretischer Ueberlegungen benutzt sind, für sehr wohl denkbar halte. Jene Entwickelungen beschränken sich eben nicht von allem Anfang an auf *umkehrbare* Vorgänge und auf die Hülfsmittel der Thermodynamik.

Göttingen, Juli 1900.

1) Vgl. E. Riecke, Experimentalphysik 2. p. 47 u. p. 127 ff. 1896.

(Eingegangen 18. Juli 1899.)

10. *Notiz zu unserer Arbeit:* *ber die Strahlung eines „schwarzen“ Körpers zwischen 100° und 1300° C.*[1]; *von O. Lummer und E. Pringsheim.*

In der im Titel genannten Arbeit haben wir die thermo-
ktrischen Temperaturmessungen auf das von Holborn und
ıen an das Gaspyrometer angeschlossene Normalelement be-
ʒen. Nachdem nunmehr die Temperaturscala von Holborn
d Day[2]) bis 1150° C. mit dem Stickstoffthermometer neu
ıtgelegt und darüber hinaus mittels Extrapolation nach einer
ıadratischen Formel an die thermoelektrische Kraft des
e Chatelier'schen Elementes angeschlossen worden ist,
ıben wir die damals gemessenen Temperaturen auf die neue
ala umgerechnet.

Demnach ist die Tabelle II der früheren Arbeit durch
lgende Tabelle zu ersetzen.

I. Schwarzer Körper	II. Abs. Temp. beobachtet	III. Reducirt. Ausschlag	IV. C. 10^{10}	V. Abs. Temp. berechnet	VI. T. beob. – T. ber.
Siedetopf	373,1	156	127	374,6	– 1,5°
Salpeterkessel	492,5	638	124	492,0	+ 0,5
„	723,0	3320	124,8	724,3	– 1,3
„	745	3810	126,6	749,1	– 4,1
Chamotteofen	789	4440	(116,7)	778	(+11)
Salpeterkessel	810	5150	121,6	806,5	+ 3,5
„	868	6910	123,3	867,1	+ 0,9
Chamotteofen	1092	16400	(115,9)	1074	(+18)
„	1112	17700	(116,3)	1095	(+17)
„	1378	44700	124,2	1379	– 1
„	1470	57400	123,1	1468	+ 2
„	1497	60600	120,9	1488	+ 9
„	1535	67800	122,3	1531	+ 4
		Mittel	123,8		

1) O. Lummer und E. Pringsheim, Wied. Ann. 63. p. 395. 1897.

2) L. Holborn und A. Day, Wied. Ann. 68. p. 817. 1899; Ann. Phys. 2. p. 505. 1900.

Ist A der auf die Klappentemperatur 17° C. (290° abs.) reducirte Ausschlag und T die zugehörige absolute Temperatur des schwarzen Körpers, so folgt C nach dem Stefan'schen Gesetz aus der Gleichung

$$A = C(T^4 - 290^4).$$

Die so gefundenen Werte von C multiplicirt mit 10^{10} sind in Columne IV angegeben. Mit dem Mittelwert von C ist aus der obigen Gleichung T berechnet und in Columne V eingetragen worden. Die Zahlen der Columne VI zeigen, dass sich die Abweichungen der Resultate vom Stefan'schen Gesetz schon durch relativ kleine Fehler in der Temperaturbestimmung würden erklären lassen.

Die grösseren Abweichungen der Versuche 5, 8 und 9, welche am Chamotteofen bei relativ *niedrigen* Temperaturen angestellt worden sind, lassen sich, wie wir bereits früher bemerkten, zwanglos dadurch erklären, dass bei diesen Temperaturen keine Helligkeitsgleichheit, also auch kein vollkommenes Wärmegleichgewicht innerhalb des strahlenden Gefässes zu erzielen war. Diese drei Beobachtungen, welche teilweise durch solche bei gleicher Temperatur am Salpeterkessel ergänzt werden, sind bei der Mittelbildung für C ausgeschlossen worden.

Der kleine, bei Benutzung der alten Temperaturscala beobachtete Gang in der Abweichung vom Stefan'schen Gesetz fällt, wie man sieht, bei der neuen Scala fort.

Unsere Versuche bestätigen somit die Richtigkeit des Stefan'schen Gesetzes. Unter Voraussetzung dieses Gesetzes hätten sie dazu dienen können, eine wahrscheinliche Correction für die ältere Temperaturscala aufzustellen.

Charlottenburg, 23. Juli 1900.

(Eingegangen 25. Juli 1900.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1900. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 3.

1. *Ueber die Grenzen des festen Zustandes V; von G. Tammann.*

In der ersten Arbeit unter obigem Titel wurde auf Grundlage zweier Sätze, die sich aus der Verbindung der allgemeinen Vorstellungen über den molecularen Bau der Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen mit dem Satz der Energieerhaltung ergeben, die allgemeine Form der Schmelz- und Umwandlungscurven abgeleitet. Diese Sätze lauten: Werden in einem Zustandspunkt der Gleichgewichtscurve zweier Phasen, von denen mindestens eine krystallisirt ist, die Volumina der Phasen gleich, so sind die Energien verschieden, und werden die Energien beider Phasen gleich, so sind die Volumina verschieden. Um die Richtigkeit dieser Sätze durch die Erfahrung zu prüfen, musste die vernachlässigte Untersuchung der Schmelz- und Umwandlungscurven in Angriff genommen werden. In den Arbeiten II und III wurden die Coordinaten einiger solcher Curven gegeben, aus diesen folgte ein Resultat, das die Richtigkeit des ersten Satzes wahrscheinlich machte, die Schmelzcurven krümmen sich nämlich ausnahmslos in ihren ersten und zweiten Quadranten zur Druckaxe. Darauf wurden in der vierten Arbeit die Resultate einer genaueren Untersuchung der Umwandlungen des gewöhnlichen Eises beschrieben, es wurden hier zwei Beispiele für den zweiten Satz gefunden. Es blieb noch übrig, die Richtigkeit des ersten Satzes zu erweisen.

Da die Maxima der Schmelzcurven grösstenteils bei nicht zugänglichen Drucken liegen, ausserdem das angewandte Verfahren der Schmelzdruckbestimmung in der Nähe des maximalen Schmelzpunktes nicht anwendbar ist, so war es angezeigt, die Prüfung des ersten Satzes nicht durch Bestimmung der Schmelzcurvenform, sondern durch Messung der sie bestimmenden Grössen in Zustandspunkten der Schmelzcurve den Nachweis

zu erbringen, dass dieselben auf der Schmelzcurve nicht zusammen durch den Nullwert gehen können. Es war um so erwünschter in dieser Weise zu verfahren, als bisher keine Bestimmungen der Schmelzwärmen ausser für einen Punkt der Schmelzcurve, den sogenannten Schmelzpunkt, ausgeführt sind, und weil betreffs der Sicherheit der einzigen bisher über ein Stück der Schmelzcurve bekannten Volumenänderungen, der des Naphtalins, Bedenken nicht zurückzuweisen sind. Da die Volumenänderungen, die Schmelzwärmen und die Richtung der Grenzcurven zweier Aggregatzustände durch die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R}$$

verbunden sind, so ist es möglich, bei Kenntnis zweier dieser Grössen die dritte zu finden. Auf diesem Wege konnte für einen Stoff, den Dimethyläthylcarbinol, die Richtigkeit auch des ersten Satzes erwiesen werden.

I. Directe Bestimmungen der Schmelzwärme des Benzols auf der Schmelzcurve bis zum Druck von 1200 kg.

Die directe Bestimmung der Schmelzwärme in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur wird durch den Umstand erschwert, dass bei solchen Versuchen die Temperatur des Calorimeters und der Druck auf den zu schmelzenden Krystallen nicht unerheblich geändert werden müssen. Es müssen also druckfeste Gefässe, deren Wärmecapacität gegenüber der Schmelzwärme recht erheblich sein wird, zur Anwendung kommen. Damit durch die Masse des Gefässes die Aenderung der Calorimetertemperatur nicht zu sehr herabgedrückt wird, ist dieselbe so klein als möglich bei möglichst grossem Hohlraum des Gefässes zu wählen. Damit die Temperaturänderungen, die das Calorimeter während der Schmelzung durch Wärmeaustausch mit der Umgebung erleidet, gegenüber der geringen, durch Schmelzung bedingten Temperaturänderung nicht zu gross werden, ist vor allem für schnelle Schmelzung, also schnelle Wärmezufuhr zum schmelzenden Stoff zu sorgen. Bei der Construction des Schmelzgefässes und des Calorimeters sind diese Forderungen berücksichtigt worden. Die Wahl des zu untersuchenden Stoffs fiel auf das Benzol wegen der bequemen Lage

seines Schmelzpunktes und weil bei spontaner Krystallisation bis zu 3000 kg immer nur ein und dieselbe Krystallart sich bildet.

Das Gewicht des druckfesten Stahlcylinders betrug bei einer Capacität seiner Höhlung von 100 ccm 8,5 kg, es ist dieses das minimale Gewicht eines Stahlcylinders bei jener Capacität, der Drucke bis 3000 kg aushalten soll. Der Wasserwert des zu diesem Druckcylinder besonders construirten Calorimeters aus Kupfer, das eine möglichst kleine Menge Wasser fasste, betrug nach vollständiger Montirung mit einem Thermometer, dem vertical mechanisch bewegten Rührer und dem Inhalt des Stahlcylinders ca. 3500 g-Cal. Beträgt die Schmelzwärme des Benzols 30 g-Cal., so wird die Temperatur des Calorimeters durch Schmelzung von 56 g Benzol um ca. 0,5° erniedrigt. Zur Beschleunigung der Schmelzung wurde das Benzol in einem dünnwandigen Stahlrohr mit einer Oeffnung im Hohlraum des grossen Stahlcylinders placirt und von Quecksilber ganz umgeben. Nach Verschraubung und Verbindung des grossen Stahlcylinders durch eine dünne Stahlcapillare mit der Presspumpe wurde vor der Schmelzung zuerst der Druck auf den Anfangsdruck, der den der Calorimetertemperatur entsprechenden Schmelzdruck um ungefähr 250 kg übertraf, gebracht. Nachdem bei diesem Ueberdruck sicher die ganze Benzolmenge krystallisirt und das Temperaturgleichgewicht in allen Teilen des Calorimeters eingetreten war, wurden die weiteren Temperaturänderungen des Calorimeters von Minute zu Minute bestimmt und der Druck um gegen 500 kg, also bis 250 kg unter den Gleichgewichtsdruck, erniedrigt. Dieser letztere Druck wurde während der Schmelzung durch beständige Volumenvergrösserung constant erhalten. Das Benzol schmolz also bei constantem Druck und einer constanten Temperatur, der jenem Druck entsprechenden Schmelztemperatur. Die Schmelzdauer betrug 10—20 Minuten. Das Ende der Schmelzung war erreicht, wenn bei constantem Volumen der Druck nicht mehr stieg, nach zehn weiteren Minuten war die Absorption der Schmelzwärme beendet.

Die Temperaturerniedrigung des Calorimeters und ihre Correction wegen Wärmeverlustes während der Versuche findet man in der Tab. I unter Δt und $\Delta \Delta t$. Die Rechnung wurde nach dem Regnault-Pfaundler'schen Verfahren ausgeführt.

11*

Die Temperatur des Calorimeters wurde an einem automatisch geklopften, in $^1/_{100}$ Grade geteilten Thermometer abgelesen. Das Calorimeter stand in einem doppelwandigen, mit Wasser gefülltem Gefäss aus Zinkblech auf der Kante eines ringförmigen Holzprismas. Die Temperatur des Wassermantels im Zinkblechgefäss wurde durch eine Gasflamme mit Regulirhahn constant erhalten, und zum Schutz des Calorimeters vor grossen Wärmeverlusten durch die obere freie Oeffnung des Zinkgefässes wurde dasselbe oben mit zwei Filzplatten, zwischen denen sich eine Spirale aus Zinnrohr, durch die Wasser von regulirbarer Temperatur floss, bedeckt. Mit diesen Hülfsmitteln gelang es bei einer Calorimetertemperatur von 40° und der Zimmertemperatur 20° die Temperaturänderungen des Calorimeters pro Minute auf 0,001° herabzudrücken.

Um die der Schmelzung bei constantem Druck entsprechende Temperaturerniedrigung des Calorimeters zu erhalten, muss von der beobachteten Temperaturerniedrigung $(\Delta t + \Delta \Delta t)$ noch die Temperaturerniedrigung des Calorimeters, die der adiabatischen Dilatation bei der Druckerniedrigung vor der Schmelzung entspricht, subtrahirt werden. Der Berechnung dieser Temperaturänderung stellen sich bedeutende Schwierigkeiten entgegen, sodass man auf eine empirische Ermittelung der Correction angewiesen ist. Zu diesem Zwecke wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen des Calorimeters schnelle Druckerniedrigungen vorgenommen, wobei der Enddruck über den entsprechenden Schmelzdrucken erhalten wurde. Es ergab sich

	bei Druckerniedrigung	die Temperatur-erniedrigung	Temperaturerniedrigung pro 100 kg Druckänderung
bei 41,5°	von 1890 auf 1540 kg	0,028°	0,0080
	„ 1960 „ 1720	0,015	0,0063
	„ 1995 „ 1720	0,022	0,0080
			0,0074 ± 0,0008
bei 9,7°	„ 770 „ 438	0,028	0,0084
	„ 775 „ 440	0,033	0,0099
	„ 775 „ 440	0,028	0,0084
			0,0088 ± 0,0006

Da man in erster Annäherung die $d_p v / d T$- und c_p-Werte der hier in Betracht kommenden Stoffe im Temperaturintervall

als unabhängig von der Temperatur betrachten darf,
e Temperaturänderungen des Calorimeters bei gleichen
lerungen zwischen denselben Druckgrenzen proportional
uten Temperatur, woraus sich folgende Temperatur-
en pro 100 kg Drucksteigerung ergeben: von 400
0,0096°, von 600 bis 1 kg 0,0094°, von 1020 bis
,0084° und von 1720 bis 1200 kg 0,0082°. Mit diesen
vurden die Correctionen Δt_s wegen der adiabatischen
erungen vor den Schmelzungen berechnet.

Tabelle I.

56,42 g Benzol.

Druck, bei dem geschmolzen wurde	$-\Delta t$	$-\Delta\Delta t$	$+\Delta t_s$	$\Delta t_{cor.}$	
1	0,536	0,0046	0,0427	0,498	
1	0,555	0,0067	0,0582	0,504	
1	0,544	0,0131	0,0580	0,499	−0,498 ± 0,005
1	0,525	0,0026	0,0412	0,487	
1	0,550	0,0092	0,0596	0,500	
500	0,519	0,0110	0,0437	0,486	−0,488 ± 0,002
500	0,529	0,0047	0,0445	0,489	
1200	0,519	0,0084	0,0425	0,485	
1200	0,519	0,0090	0,0423	0,486	−0,490 ± 0,006
1200	0,516	0,0245	0,0418	0,499	

Berechnung der Wärmemenge, die dem Calorimeter
lt bei der Schmelzung des Benzols entzogen wurde,
die Temperaturerniedrigungen $\Delta t_{cor.}$ mit den Wasser-
es Calorimeters bei den verschiedenen Temperaturen
zu multipliciren. Bei Berechnung des Gesamtwasser-
ir verschiedene Temperaturen ist zu berücksichtigen:
bhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von
eratur, dieselbe wurde nach der von Winkelmann[1])
n Formel berechnet, 2. die Abhängigkeit der speci-
ärme des Stahls von der Temperatur, die von Byström[2])
wurde, 3. die Abhängigkeit der von P. Bède[3]) be-

. Winkelman, Handbuch d. Physik 2, II. p. 338.
ystrōm, Ofversigt Vetenkaps-Akademiens Förhandlingar 1860.
Bède, Mém. courn. d. l'Akad. Bruxelles 27.

stimmten specifischen Wärme des Kupfers, 4. die Menge der den Druck übertragenden Flüssigkeit des Bergöls im Stahlcylinder ergab sich beim Druck 1 Atm. zu 1,8 g und berechnet sich bei 500 kg zu 4,3 g und bei 1200 kg zu 6,1 g, 5. wäre noch zu berücksichtigen, dass sich die specifische Wärme des Stahlcylinders mit dem in demselben herrschenden Druck ändert; diese Aenderung kann, wie aus der höchsten Grenze des $d_p^2\, v / d\, T^2$-Wertes für Stahl folgt, nicht mehr als 0,1 Proc. pro 1000 kg Drucksteigerung betragen. In der folgenden Tabelle findet man die zur Berechnung des Gesamtwasserwertes bei verschiedenen Temperaturen notwendigen Daten, gemessen in Nullpunktscalorien.

Tabelle II.

Gewicht		Wasserwerte bei 10°	bei 25°	bei 40°
des Wassers	1997,4 g	1986,6	1977,6	1978,8
des Stahls	10849,0	1230,7	1231,0	1231,6
des Kupfers	2404,0	248,5	249,7	252,0
des Quecksilbers	351,6	11,7	11,7	11,7
des Benzols	56,42	21,6	21,6	21,6
Rührer und Thermometer		23,5	23,5	23,5
Bergöl		0,5	1,2	1,7
		3525,1	3514,3	3520,9

Tabelle III.

Druck, bei dem geschmolzen wurde	diesem Druck entsprechende Schmelztemp.	Temperatur des Calorimeters	$\Delta t_{cor.} \times$ Wasserwert	(r) Schmelzwärme pro 1 g $\frac{\Delta t_{cor.} \times \text{Wasserwert}}{56,42}$	
1 kg	5,4	10°	1755	31,1	30,7 ± 0,3 g-Cal.
500	19,2	25	1715	30,4	
1200	36,5	40	1725	30,6	

Wir kommen zu folgendem Resultat: *Im Druckintervall von 1—1200 kg pro 1 qcm ändert sich auf der Schmelzcurve die Schmelzwärme des Benzols bei constantem Druck nicht merklich*, oder $(d\,r / d\,T)$ ist kleiner als 0,04 g-Cal., also kleiner als 0,1 Proc. der Schmelzwärme.

Beim Druck 1 Atm. und der Schmelztemperatur 5,4° wurden von anderen Beobachtern folgende Schmelzwärmen, in Nullpunktscalorien gemessen, gefunden: O. Pettersson fand 29,7, Ferche 30,4, Fischer 30,3, Bogojawlewsky 30,6 und

1,0, also im Mittel 30,4 g-Cal. Die Differenz dieses Mittels nd des aus den Bestimmungen der Schmelzwärme auf der chmelzcurve beträgt 1 Proc. und liegt innerhalb der Fehlerrenzen.

Zur Kritik meiner Versuche ist zu bemerken: 1. Die Correction für die Temperaturänderung wegen Druckerniedrigung or der Schmelzung ist für eine kleinere Druckerniedrigung ermittelt worden, später aber zur Berechnung der Wirkung einer grösseren Druckerniedrigung verwandt worden. Diese Druckerniedrigung konnte aber nicht gut verkleinert werden, da mit ihrer Verkleinerung die Geschwindigkeit der Schmelzung abnimmt und die Menge, welche wegen Gehalt des Präparates an geringen Beimengungen flüssig bleiben kann, zunimmt. Schliesslich bedingt ein Fehler von 10 Proc. der Correction einen solchen von 1 Proc. der Schmelzwärme. 2. Könnte man eine irecte Bestimmung der Wasserwerte fordern. Wenn auch die irecte Bestimmung der Wasserwerte vielleicht etwas kleinere solute Werte geliefert hätte, so wäre man durch dieselbe hl kaum zu einer wesentlich anderen Abhängigkeit des asserwertes von der Temperatur gelangt. 3. Ist ein Mangel dem Umstande zu erblicken, dass nur Schmelzwärmen und ht auch Krystallisationswärmen bestimmt worden sind. Es ar aber unter den gegebenen Umständen nicht möglich, lüssigkeitsmengen von bekannter Temperatur ohne uncontrolirare Temperaturänderungen in den Stahlcylinder zu pressen.

Die Schmelzwärme bei constantem Druck r_p kann wie die Verdampfungswärme in zwei Teile, in die innere r_{pi} und die äussere Schmelzwärme r_{pe} zerlegt werden. Die äussere Schmelzwärme ist gleich der Arbeit, die bei der Schmelzung durch die Volumenänderung der Gewichtseinheit Δv beim Schmelzdruck, p, geleistet wird. Demnach folgt

$$r_{pi} = r_p - \frac{\Delta v \times p}{43}.$$

Die innere Schmelzwärme nimmt also anfangs auf der Schmelzurve mit steigender Temperatur ab. Gleichungen, durch die ie in Abhängigkeit von der Temperatur oder dem Druck iedergegeben wird, erhält man nach Einführung der Regeln, ach denen sich Δv mit p oder T ändert. (Vgl. Cap. III).

II. Bestimmung der Volumenänderung bei der Schmelzung auf der Schmelzcurve.

Für einen Stoff, Naphtalin, dessen hoher Schmelzpunkt 80° die directe calorimetrische Bestimmung der Schmelzwärme erschwert, hat Carl Barus[1]) die specifischen Volumen im flüssigen und krystallisirten Zustande für Zustandspunkte der Schmelzcurve bis zum Druck von 1500 Atm. bestimmt. Aus den specifischen Volumen der Flüssigkeit und der Krystalle ergeben sich dann die Volumenänderungen beim Schmelzen oder Krystallisiren, die Δv-Werte. Man kann die Δv-Werte auf der Schmelzcurve noch in anderer, etwas weniger umständlichen Weise als nach dem Verfahren von Barus direct bestimmen, indem man die Bestimmung der specifischen Volumen selbst aufgiebt und sich ausschliesslich auf die Bestimmung der Differenzen Δv selbst beschränkt. Die Ausführung der Bestimmungen wird wesentlich erleichtert, wenn der zu untersuchende Stoff sich nicht erheblich unterkühlen lässt.

Der betreffende Stoff befinde sich umgeben von beliebigen Hüllen und druckübertragenden Flüssigkeiten in einem druckfesten Gefäss, das mit einem Manometer und einem Cylinder, in dem sich ein dichtschliessender Kolben bewegt, communicirt. Ist die Stellung des Kolbens bei einem gewissen Anfangsdruck und einer unveränderlichen Badtemperatur bekannt, während die ganze Menge des zu untersuchenden Stoffs krystallisirt ist, und wird nach vollständiger Schmelzung der Anfangsdruck wiederhergestellt, so giebt die Verschiebung des Kolbens, die hierzu ausgeführt werden musste, multiplicirt mit dem Querschnitt desselben, die gesuchte Volumenänderung für den gegebenen Zustandspunkt. So einfach dieses Verfahren ist, so schwierig scheint seine Ausführung. Vor allem scheint es nicht möglich, bei höheren Drucken eine vollkommene Dichtung des Kolbens zu erzielen. Doch ist es nicht notwendig, eine solche zu erreichen, da der Verlust an Flüssigkeit durch Filtration leicht genau bestimmt werden kann. Bezeichnet AB die wahre, der Volumenänderung Δv entsprechende Kolbenverschiebung und ab die dem Filtrationsverluste entsprechende, so ist die Kolbenverschiebung bei der Krystallisation $AB + ab$ und bei der Schmelzung $AB - ab$. Das Mittel beider Ver-

1) C. Barus, Bulletin of the Geological Survey. Nr. 96. 1892.

bungen giebt die wahre Verschiebung. Berücksichtigt dass die Krystallisation bei einem höheren Druck p_2 als Schmelzung, die beim Druck p_1 vor sich ging, ausgeführt. e und setzt den Filtrationsverlust proportional den Zeiten nd ϑ_2 und dem Druck, so folgt für die Kolbenverschiebung er Krystallisation $\Delta S_k = \Delta B + c p_2 \vartheta_2$ und bei der Schmel- $\Delta S_s = \Delta B - c p_1 \vartheta_1$ und $c = (\Delta S_k - \Delta S_s) / (p_1 \vartheta_1 + p_2 \vartheta_2)$. Bei der Messung der Längen ΔS_k und ΔS_s wurde in nder Weise verfahren. Nachdem die Gesamtmenge des s krystallisirt war und sich bei constanter Badtemperatur estimmter Anfangsdruck, der über dem der Badtemperatur rechenden Gleichgewichtsdruck lag, eingestellt hatte, wurde Stellung eines mit dem Kolben fest verbundenen Zeigers einer in Millimeter geteilten Scala abgelesen, der Druck n Hervorziehen des Stempels erniedrigt und die Schmelzung hnlich bei constantem Druck unter beständiger Volumen- össerung vorgenommen. Nach Beendigung der Schmelzung der Druck nicht mehr zurück, dann wurde der Druck s über den Anfangsdruck gesteigert und nach Abfluss der pressionswärme schliesslich dem Anfangsdruck gleich ge- it und die Stellung des Kolbens abgelesen. In ganz ger Weise wurde bei der Krystallisation verfahren.

Der zu untersuchende Stoff befand sich in einem Glas- s unter Quecksilberabschluss, umgeben von Quecksilber Iohlraum eines Stahlcylinders. Bei den ersten Versuchen . IV, A) wurde ein Kolben aus Kernleder benutzt und als übertragende Flüssigkeit diente Bergöl. Unter diesen ngungen differiren bei Drucken von 780—1380 kg die enverschiebungen ΔS_k und ΔS_s um 5 Proc. Bei noch ren Drucken wuchsen diese Differenzen stark an. Des- wurde bei allen späteren Bestimmungen das Bergöl durch üssigeres Ricinusöl und der Lederkolben durch einen Ebonit- der, der auf der Drehbank in den Cylinder gepresst wurde, zt. Bei Drucken über 2500 kg wurde während der ielzung und der Krystallisation ein Hahn, der den Cylinder Kolben vom grossen Stahlcylinder zu trennen gestattete, end der Schmelzung und Krystallisation geschlossen. Hier- h wurden die Filtrationsverluste auf kurze Zeit beschränkt. ndere Aufmerksamkeit ist auf die Homogenität der zu

untersuchenden Stoffe zu verwenden, weil durch Beimengungen der Schmelzdruck von dem Mengenverhältnis beider Phasen abhängig wird, und die Kolbenverschiebungen zu klein werden, weil ein Teil des Stoffs flüssig bleibt. Eine weitere Fehlerquelle, die dadurch entsteht, dass sich nach Einstellung des Anfangs- oder Enddruckes auf den Krystallen in denselben innere Spannungen restiren, kann hier kaum zur Wirkung kommen. Da das Glasrohr, in dem sich der Stoff befand, einen von innen nach aussen gerichteten Druck von 50 Atm. nicht aushielt, und dasselbe doch bei allen Versuchen heil blieb, so kann im ungünstigsten Falle der durch restirende Spannungen verursachte Fehler nicht mehr als 0,5 Proc. der Δv-Werte betragen. Der Gesamtfehler der wahren Kolbenverschiebungen überschreitet, wie aus verschiedenen Bestimmungen unter gleichen Bedingungen zu entnehmen ist, nicht 1 Proc., wenn die Bedingung der Homogenität des Stoffs erfüllt ist und die Anfangs- und Enddrucke nicht zu nahe den Zustandspunkten der Schmelzcurve, wie z. B. beim Naphtalin, gehalten werden. Der Querschnitt des Stahlcylinders, in dem sich der Kolben befand, ergab sich aus der Messung von 5 Durchmessern (8,699 mm $\pm$ 0,006) zu 0,5945 qcm. Da derselbe bei 2000 kg von dem von innen nach aussen wirkenden Druck um nur 0,1 Proc. vergrössert wird, so wurde der Querschnitt desselben im Folgenden als unabhängig vom Druck betrachtet.

1. Benzol.

Tabelle IV.

A. 32,89 g Benzol. Schmelzpunkt 5,43°.

Badtemp. cor.	End- und Anfangsdruck cor. kg	Kolbenverschiebung beim Schmelzen ΔS_s mm	Kolbenverschiebung beim Krystallisiren ΔS_k mm	Zeitdauer der Umwandlung Min.	Druck, bei dem die Umwandlung ausgeführt wurde	Wahr… Kolb… verschieb… ΔB …
10,12°	293	68,1	—	40	50—100 kg	
10,12	293	—	68,2	50	380	68,15
29,59	1068	55,0	—	40	780—900	
29,59	1068	—	58,7	25	1300	56,9
29,59	1068	55,5	—	30	780	
29,59	1068	—	58,8	30	1380	56,2
29,59	978	55,9	—	30	780	
29,59	978	—	58,5	40	1100	56,8

B. 32,86 g Benzol. Ebonitkolben.

End- und Anfangsdruck cor. kg	Kolbenverschiebung beim Schmelzen $\varDelta S_s$ mm	Kolbenverschiebung beim Krystallisiren $\varDelta S_k$ mm	Zeitdauer der Umwandlung Min.	Druck, bei dem die Umwandlung ausgeführt wurde	Wahre Kolbenverschiebung $\varDelta B$ mm
213	67,8	—	60	120	67,9
213	—	68,0	50	380	
573	60,8	—	25	400	61,05
573	—	61,3	34	800	
1490	50,4	—	28	1300	50,55
1490	—	50,7	37	1700	
2070	42,5	—	27	1900	42,4
2070	—	42,3	40	2300	
2670	40,8	—	Hahn ge-	1200—1750	40,85
2670	—	40,9	schlossen	3700—2350	
2670	—	40,6		3700—2820	40,55
2670	40,5	—		1680—2400	
2670	—	40,4		3600—2800	40,55
2670	40,7	—		1600—2330	
3270	38,4	—		2000—2780	38,2
3270	37,9	—		2000—2780	

Wie zu erwarten, ist die Kolbenverschiebung bei der Krystallisation gewöhnlich grösser als die bei der Schmelzung, in zwei Fällen findet man aber das umgekehrte Verhältnis, was wohl durch Ablesungsfehler bedingt ist.

Die in der Tab. IV verzeichneten wahren Kolbenverschiebungen beziehen sich nicht genau auf Zustandspunkte der Schmelzcurve, sondern auf etwas höhere Drucke als die Schmelzdrucke. Ihnen ist noch eine Correction $\varDelta \varDelta S$ zuzufügen, die man nach Multiplication des Unterschiedes zwischen den Schmelz- und Anfangsdrucken mit der Differenz der Kolbenverschiebungen pro 1 kg auf 32,9 g flüssigen und krystallisirten Benzols erhält. Die letzteren Werte pro 100 kg in mm findet man in der Tab. V. Die $\varDelta \varDelta S$-Werte bei höheren Drucken können um ihren halben Wert fehlerhaft sein.

Tabelle V.

t^0	Druckintervall	$\varDelta \varDelta S$ in mm
10°	100— 200	2,5
20	500— 600	1,9
42	1400—1500	1,0

Schliesslich findet man die Volumenänderung bei den Schmelzpunkten, die Werte ($\varDelta v$) in Cubikcentimeter pro 1 g Benzol, die man nach Multiplication des Kolbenquerschnittes mit der wahren corrigirten Kolbenverschiebung erhält, in Tab. VI.

Tabelle VI.

Badtemp.	dieser entsprechende Schmelzdruck kg	$\varDelta \varDelta S$ mm	Wahre cor. Kolbenverschiebung mm	($\varDelta v$) in ccm pro 1 g
10,12°	161	2,3	70,3	0,1272
20,13	533	0,8	61,8	0,1118
29,59	925	1,6	58,2	0,1053
42,06	1455	0,3	50,8	0,0919
55,02	2040	0,2	42,6	0,0770
66,00	2620	0,2	40,8	0,0738
77,96	3250	0,1	38,3	0,0693

Die Volumenänderungen beim Schmelzen ($\varDelta v$) lassen sich im Temperaturintervall von 5—55° durch die Formel

$$(\varDelta v) = 0{,}1307 - 0{,}00108\,(t - 5{,}43^{0})$$

mit einer höchsten Abweichung von 2 Proc. darstellen. Oberhalb 55° nimmt ($\varDelta v$) langsamer ab, als aus der linearen Formel folgen würde. Extrapolirt man den ($\varDelta v$) für den Schmelzpunkt, so findet man, dass dieser Wert 0,1307 ccm mit dem aus den Daten von Heydweiller abgeleiteten 0,1315 ccm und mit dem von Ferche bestimmten 0,1316 ccm bis auf 0,6 Proc. übereinstimmt.

Die Bestimmungen der Schmelzwärmen, der Volumenänderungen und des Verlaufes der Schmelzcurve des Benzols, die jetzt in voneinander unabhängiger Ausführung vorliegen, kann man einer Prüfung unterziehen, die für die Beurteilung der Zuverlässigkeit meiner bisherigen Arbeiten über den Verlauf der Schmelzcurven von ausschlaggebender Bedeutung sein wird. Man kann hierbei in verschiedener Weise verfahren. Fürs erste wollen wir mit der Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(\varDelta v)\,T}{43\,(r)}$$

ie Schmelzwärmen (r) berechnen und mit den direct bestimmten :hmelzwärmen vergleichen. Der Verlauf der Schmelzcurve s Benzols wurde früher[1]) bestimmt und konnte durch die ›rmel

$$t = 5,30 + 0,02826\,p - 0,000001855\,p^2$$

$p = 3500$ kg wiedergegeben werden. Die Correctionen des nometers, mit dem jene Bestimmungen ausgeführt wurden, ren damals noch nicht bestimmt worden. Bringt man an ı damals gemessenen Drucken die Correctionen[2]) an, so ken die Differenzen der früheren und jetzt neu mit einem leren Manometer bestimmten Schmelzpunkte auf 0,2°. Die ı bestimmten Schmelzcurvencoordinaten findet man mit den geklammerten Grenzen der Gleichgewichtsdruckeinstellungen der Tab. VII. Diese Punkte werden bis 3000 kg durch Formeln

$$t = 5,43 + 0,0283\,p - 0,00000198\,p^2$$

d

$$p = 34,4\,(t - 5,43) + 0,150\,(t - 5,43)^2$$

it einer mittleren Abweichung von 0,3° bez. 9 kg wieder-geben.

Tabelle VII.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg		$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5,43°	1	—	
			34,1
10,12	161	(2)	
			37,9
20,13	533	(2)	
			41,8
30,05	948	(5)	
			42,3
40,06	1371	(6)	
			43,6
50,03	1805	(8)	
			50,1
60,00	2306	(8)	
			54,0
69,99	2846	(9)	

Berechnet man mit den Formeln (1), (2) und (3) die T/dp bez. dp/dT-Werte, so ergeben sich die unter 1., 2. d 3. in Tab. VIII verzeichneten Schmelzwärmen.

1) Wied. Ann. **66**. p. 486. 1898.
2) Wied. Ann. **68**. p. 559. 1899.

Tabelle VIII.

t	Schmelzwärmen. 1.	2.	3.
5,43°	30,0	30,0	29,2
10,12	30,3	30,3	30,0
20,13	29,7	29,1	29,6
29,59	29,8	30,1	30,9
42,06	29,5	29,9	30,6
55,02	28,0	29,0	29,0
66,00	31,2	32,6	30,6
77,96	(34,9)	(36,7)	(31,8)
	29,9 ± 0,6	30,1 ± 0,7	30,0 ± 0,6

Bis 70° ändert sich die Schmelzwärme des Benzols auf die Schmelzcurve nicht merklich, über 70° nimmt dieselbe mit steigender Temperatur zu. Berücksichtigt man, dass sich die Mittel der direct bestimmten und der berechneten Schmelzwärmen um 2 Proc. voneinander unterscheiden, so wird man zugeben, dass sich die Schmelzwärme des Benzols aller Wahrscheinlichkeit nach bis 60° um weniger als 0,03 Proc. pro 1° auf der Schmelzcurve ändert.

2. Naphtalin.

Tabelle IX.

25,97 g Naphtalin. Schmelzpunkt 80,1°.

Badtemp. cor.	End- und Anfangsdruck cor. kg	Kolbenverschiebungen bei der Schmelzung ΔS_s mm	bei der Krystallisation ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$	(Δv)
89,97°	333	59,9	—	—	0,1377
89,97	333	—	60,0	60,0	—
89,98	333	60,0	—	—	—
99,99	598	55,8	—	—	—
99,98	598	—	59,7	—	—
99,98	598	56,8	—	58,0	0,1323
99,99	598	—	59,6	—	—
110,02	898	53,0	—	—	—
110,02	898	—	53,4	53,3	0,1220
110,02	898	53,4	—	—	—
119,91	1238	49,9	—	—	—
119,92	1238	—	50,4	50,2	0,1149
119,92	1238	50,2	—	—	—
129,92	1530	47,9	—	—	—
129,92	1530	—	48,2	48,0	0,1099
138,8	1830	45,9	—	—	—
138,8	1830	—	45,5	45,7	0,1046

Den Volumenänderungen, die diesen Kolbenverschiebungen entsprechen, ist noch eine Correction

$$\Delta \Delta v = \left(\frac{d_T v'}{d p} - \frac{d_T v''}{d p}\right) \Delta p,$$

wo Δp die Differenz zwischen dem Enddruck und dem Gleichgewichtsdruck bedeutet, hinzuzufügen. Die Compressibilitäten des flüssigen und krystallisirten Naphtalins wurden den Angaben von Carl Barus entnommen.

Tabelle X.

t	Schmelzdruck kg	$\left(\frac{d_T v'}{d p} - \frac{d_T v''}{d p}\right) \times 10^6$	$\Delta \Delta v \times 10^4$	(Δv)	Schmelzwärme r g-Cal.
80,10°	1	—	—	0,1458	34,1
89,97	287	40	18	0,1395	34,2
99,98	580	36	6	0,1329	34,0
110,02	881	32	5	0,1225	32,9
119,92	1193	28	13	0,1162	32,7
129,92	1463	24	8	0,1107	32,6
138,8	1776	20	8	0,1054	32,5

Die Formel $\Delta v = 0{,}1458 - 0{,}000688\,(t - 80{,}1)$ giebt die Volumenänderungen auf der Schmelzcurve mit Abweichungen bis zu 2 Proc. wieder. Zwischen 100 und 110° findet sich eine plötzliche Abnahme, wahrscheinlich weil bei 100° die Filtrationsverluste während der Schmelzung und Krystallisation verschieden waren. Der aus diesen Bestimmungen für den Druck $p = 1$ kg extrapolirte Wert 0,1458 ccm stimmt mit dem von Heydweiller[1]) direct bestimmten 0,1457 ccm überein. Die Mittel der von C. Barus[2]) bestimmten (Δv) Werte sind folgende, dieselben sind durchweg bedeutend zu klein ausgefallen, was wohl daher rührt, dass nach der Krystallisation und Schmelzung das Temperaturgleichgewicht mit dem Bade nicht abgewartet wurde.

---

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. **61.** p. 527. 1897.

2) C. Barus, Bulletin of the Geological Survey, Nr. 96. p. 92. Tab. 45. 1892.

t	(Δv) cbcm
83°	0,090
90	0,180
100	0,091
130	0,081

Berechnet man mit Hülfe der Formel

$$t = 79{,}80 + 0{,}0351\,p - 0{,}000\,001\,11\,p^2,$$

die die früher[1]) bestimmten Gleichgewichtsdrucke bis 3000 kg besser wiedergiebt, als die früher gegebene Formel, so erhält man mit ihnen die in der Tab. X verzeichneten Schmelzwärmen. Auch diese zeigen den plötzlichen Abfall zwischen 100 und 110°. Die für kleinere Drucke berechneten Schmelzwärmen unterscheiden sich von den bei $p = 1$ kg calorimetrisch bestimmten von Alluard 35,7, Battelli 35,6 und Bogojawlewsky 35,6 um 4 Proc. Zu fast denselben dT/dp-Werten, die die Interpolationsformel giebt, kommt man, wenn man die dT/dp-Werte aus der früher gegebenen Tabelle (l. c. p. 563) der von 10 zu 10° steigenden Schmelzcurvencoordinaten berechnet. Die mittleren Differenzen dieser dT/dp betragen $\pm$ 2 Proc. Die Frage nach der Aenderung der Schmelzwärme des Naphtalins auf seiner Schmelzcurve ist wohl dahin zu beantworten, dass eine Abnahme derselben bei der Druckänderung um 2000 kg von mehr als 5 Proc. unwahrscheinlich ist.

3. Phosphor.

Der Phosphor wurde seiner ungewöhnlich kleinen Schmelzwärme wegen untersucht. Das untersuchte Präparat war käuflicher Phosphor, der ohne erheblichen Erfolg durch Schütteln mit saurer Chromsäurelösung zu reinigen versucht wurde. Der höchste Schmelzpunkt, also der des reinsten Phosphors ist zu 44,4° von Pisati angegeben worden. Durch die Beimengungen des untersuchten Präparates sind bei Enddrucken, die nahe am Schmelzpunkt liegen, die Volumenänderungen etwas zu klein ausgefallen, und auch der Verlauf der Schmelzcurve konnte dadurch nicht so sicher wie bei reinen Stoffen bestimmt werden.

---

1) Wied. Ann. 68. p. 562. 1899.

Tabelle XI.

67,19 g Phosphor. Schmelzpunkt 43,93°.

Bad-temp. cor.	Anfangs- und Enddruck kg cor.	Kolbenverschiebungen bei der Schmelzung ΔS_s mm	Kolbenverschiebungen bei der Krystallisation ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$
50,03°	275	21,0	—	21,05
50,03	275	—	21,1	—
69,98	975	19,8	—	19,85
69,98	975	—	19,9	—
90,21	1875	17,7	—	17,85
90,21	1875	—	18,0	—
100,18	2275	16,8	—	16,7
100,18	2275	—	16,6	—

Da die Differenz der Compressibilitäten des flüssigen und krystallisirten Phospors aller Wahrscheinlichkeit nach ungefähr 7 mal kleiner ist als beim Naphtalin, so können die für die Anfangs- und Enddrucke geltenden Δv ohne weitere Correction auf die gleichen Temperaturen der Schmelzcurve übertragen werden.

Ferner wurden folgende Coordinaten der Schmelzcurve, die mit einer Abweichung von höchstens 0,2 Proc. durch die Formel $t = 43,93 + 0,0275\,p - 0,00000050\,p^2$ wiedergegeben werden, bestimmt.

Tabelle XII.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$	$t_{cor.}$	$p_{cor.}$
43,93°	1	80,08°	1343 (10)
50,13	223 (7)	90,11	1716 (8)
60,10	583 (10)	100,55	2166 (12)
70,09	962 (8)		

Schliesslich findet man in folgender Tabelle die berechneten Schmelzwärmen, deren Mittel sich von den calorimetrisch bei $p = 1$ bestimmten Schmelzwärmen Pettersson's und Person's 5,05 und 5,03 g-Cal. um 3 Proc. unterscheidet. Die Δv-Werte giebt die Formel $\Delta v = 0,01908 - 0,000077\,(t - 43,9)$ mit einer höchsten Abweichung von 3 Proc. wieder. Der für den Schmelzpunkt extrapolirte Δv-Wert 0,0191 ccm stimmt mit dem von H. Kopp zu 0,0190 und von A. Leduc zu 0,0191 ccm bestimmten überein.

Tabelle XIII.

t	Schmelzdruck	Δv ccm	2 g-Cal.
50,03°	220	0,01862	4,94
69,98	959	0,01756	5,28
90,21	1720	0,01579	5,26
100,18	2155	0,01478	5,19
			5,17 ± 0,11

4. Die Volumenänderungen bei der Umwandlung von rhombischen in monosymmetrischen Schwefel.

Die früheren Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, dass sich alle Schmelzcurven zur Druckaxe krümmen. Dieselbe Krümmung wurde auch bei einigen Umwandlungscurven gefunden, doch wurden auch zwei, von je zwei Tripelpunkten begrenzte, Umwandlungscurven durchmessen, deren Krümmung die entgegengesetzte ist. Es sind dieses: die Umwandlungscurven des rhombischen und monosymmetrischen Schwefels und die der Modificationen III und IV des Ammoniumnitrats. Aus diesem Grunde hatte die Bestimmung der Volumenänderungen bei der Umwandlung des Schwefels ein besonderes Interesse. Es hat sich ergeben, dass die Δv-Werte bei der Umwandlung des Schwefels bis ganz in die Nähe des Tripelpunktes bei 151° und 1320 kg auf der Umwandlungscurve vom Druck und der Temperatur unabhängig sind, und dass dasselbe auch hier für die Umwandlungswärme gilt. (Vgl. Tab. XV.)

Tabelle XIV.

Käuflicher Schwefel, 79,01 g unter Wasserabschluss.
Umwandlungspunkt 95,4°.

Bad-temp. cor.	End- und Anfangs-druck kg	Kolbenverschiebungen bei der Kryst. von monosym. ΔS_s mm	Kolbenverschiebungen bei der Kryst. von rhomb. ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_s + \Delta S_k}{2}$	Δv ccm
100,01	133	18,4	—	18,5	0,01392
100,01	133	—	18,6		
110,01	435	18,4	—	18,5	0,01392
110,01	435	—	18,6		
119,91	678	18,2	—	18,45	0,01388
119,91	678	—	18,7		
130,21	958	18,4	—	18,6	0,01399
130,21	958	—	18,8		
139,92	1150	18,7	—	18,8	0,01400
139,92	1150	—	18,9		

Die früher[1]) gegebenen Coordinaten der Umwandlungscurve rden durch die Formeln

$$p = 26,87\,(t - 95,4) - 0,042\,(t - 95,4)^2$$

l

$$t = 95,4 + 0,03725\,p + 0,00000213\,p^2$$

; einer grössten Abweichung von 6 kg bez. 0,5° wieder-;eben.

Entsprechend der abnormen Krümmung der Umwandlungs-ve ergiebt sich auch für die Abhängigkeit der Volumen-lerungen auf der Schmelzcurve eine Ausnahmeregel: die lumenänderung ist hier unabhängig vom Druck und der nperatur, dieselbe beträgt im Mittel 0,01395 ccm. Nimmt n auch für die Umwandlungswärme an, dass dieselbe vom ıcke und der Temperatur unabhängig ist, so wird die ichung

$$\frac{d\,T}{d\,p} = \frac{\varDelta\,v\,T}{R}$$

ıgrabel. Man erhält

$$p = \frac{R}{\varDelta\,v}\log_{\text{nat.}}\frac{T}{T_0},$$

T_0 die Umwandlungstemperatur beim äusseren Druck $p = 0$ l T die Umwandlungstemperatur beim äusseren Druck p eichnet. Berechnet man aus den früher gegebenen Coor-aten der Umwandlungscurve, die man in der Tab. XV nebst eingeklammerten Grenzdrucken findet[2]), die Constante $R/\varDelta\,v$, findet man im Mittel 8280 ± 80, hieraus folgt für

$$\varDelta\,v = 0,01395 \quad r = 2,678 \text{ g-Cal.}$$

einer mittleren Abweichung vom Mittel gegen 1 Proc. Reicher fand beim Druck $p = 1$ kg

$$\varDelta\,v = 0,0126 \quad \text{und} \quad r = 2,52 \text{ g-Cal.}$$

er $p_{\text{ber.}}$ Tab. XV findet man die mit dem Mittelwert der stanten $R/\varDelta\,v$ berechneten Umwandlungsdrucke, deren ›ereinstimmung mit den beobachteten nichts zu wünschen ig lässt.

1) Wied. Ann. 68. p. 635. 1899.
2) l. c. p. 554.

Tabelle XV.

t	p gef.	$p_{ber.}$	Δ
100°	120 (20)	121	+ 1
110	388 (25)	380	− 8
120	638 (21)	633	− 5
130	875 (23)	877	+ 2
140	1106 (23)	1117	+11
150	1348 (19)	1351	+ 3

5. Dimethyläthylcarbinol.

Da die Schmelzcurve dieses Stoffs bis ganz in die Nähe ihres Maximums verfolgt ist, so war es von besonderem Interesse, die Volumenänderungen auf dieser Schmelzcurve zu bestimmen, um zu beurteilen, ob bei den Coordinaten des Maximums der Curve, auf das man aus dem Verlauf der Schmelzcurve zu schliessen hat, die Volumenänderungen durch den Nullwert gehen können.

Der Schmelzpunkt des Dimethyläthylcarbinols ist von Wyschnegradsky (Beilstein's Handb.) zu −12,0 angegeben. Aus kleineren Mengen des Stoffs wurden Fractionen mit dem Schmelzpunkte −10,3 und −9,5° gewonnen, für die die Schmelzcurven und die Volumenänderungen bestimmt wurden. Doch war die Abnahme der Volumenänderungen auf die Schmelzcurve grösser, als der Krümmung der Curve bei constanter Schmelzwärme entspricht. Diese zu schnelle Abnahme der Volumenänderungen mit steigender Temperatur konnte nur daher rühren, dass mit dem Drucke wachsende Mengen sich der Krystallisation bez. Schmelzung entzogen hatten, wie es bei einem Gehalt des Präparates an Beimengungen eintreten muss, wenn der Anfangs- und Enddruck bei der Bestimmung von Δv in gleichen Abständen von der Schmelzcurve erhalten wird. Deshalb wurde eine grössere Menge eines käuflichen Präparates der Fractionirung unterworfen und nach fünfmaliger Fractionirung der Schmelzpunkt −8,45° und der Siedepunkt 103,0° (760 mm) erreicht. Nach weiterer dreimaliger Fractionirung änderten sich diese Constanten nicht, und nach fractionirter Krystallisation hatten die einzelnen Fractionen denselben Schmelzpunkt −8,45°. Die Coordinaten der Schmelzcurve dieses Präparates findet man in Tab. XVII und die Volumenänderungen für Zustandspunkte in der Nähe der Schmelzcurve in Tab. XVI. Da die Anfangs-

und Enddrucke bei der Bestimmung der Δv-Werte höchstens um 50 kg grösser sind als die Schmelzdrucke, und da die Unterschiede der Compressibilitäten des Stoffs in flüssigem und krystallisirtem Zustande aller Wahrscheinlichkeit nach bedeutend kleiner sind als beim Naphtalin, so können die direct bestimmten Δv-Werte ohne weitere Correction auf die entsprechenden Punkte der Schmelzcurve übertragen werden. Da der reine Stoff sich nicht um mehr als 1° unter der Schmelzcurve unterkühlen liess, so mussten die Anfangs- und Enddrucke so nahe der Schmelzcurve gewählt werden.

Die Coordinaten der Schmelzcurve giebt die Formel

$$(1) \qquad t = -8{,}45 + 0{,}02205\,p - 0{,}000002 60\,p^2$$

mit einer höchsten Abweichung von 0,5°. Die Volumenänderungen werden durch die Formel

$$\Delta v = 0{,}0455 - 0{,}000850\,(t + 8{,}5)$$

mit einer Abweichung von höchstens 6 Proc. dargestellt. Schliesslich findet man in der Tab. XVIII die graphisch gefundenen dT/dp-Werte und die mit ihrer Hülfe berechneten Schmelzwärmen r (graphisch), ferner die mit der Formel (1) berechneten Schmelzwärmen r 1) und unter $\Delta T/\Delta p$ die Differenzen der direct bestimmten Schmelzcurvenabscissen, Δp, von 10 zu 10°, dividirt in $\Delta T = 10°$, nebst den diesen Quotienten entsprechenden Schmelzcurven unter r 2). Die Schmelzwärme des Präparates vom Schmelzpunkt −9,5° wurde von Hrn. A. Bogojawlensky beim Druck $p = 1$ kg calorimetrisch zu 12,6 ± 0,7 g-Cal. bestimmt.

Tabelle XVI.

Dimethyläthylcarbinol 33,32 g. Schmelzpunkt −8,45°.

Bad-temp. cor.	Anfangs- und Enddruck corr. kg	Kolbenverschiebungen ΔS_r mm	ΔS_k mm	$\frac{\Delta S_r + \Delta S_k}{2}$	Δv ccm
− 5,00°	215	22,4	22,6	22,6	0,0403
0,00	435	21,8	22,0	21,9	0,0391
+ 5,00	695	20,0	20,2	20,1	0,0359
10,00	935	17,3	17,1	17,2	0,0307
15,00	1315	13,7 13,4	13,5 13,6	13,65	0,0243
20,00	1635	12,3	12,5	13,4	0,0211
25,00	2055	10,4	10,1	10,2	0,0182
30,00	2515	7,9	8,2	8,05	0,0144

Tabelle XVII.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg		$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kg	
− 8,45°	1		− 9,50°	1	
− 5,00	180	(20)	+ 5,02	740	(34)
0,00	410	(20)	10,04	1110	(33)
5,00	660	(17)	15,04	1490	(35)
10,00	893	(15)	20,05	1925	(50)
15,00	1267	(15)	25,03	2435	(26)
20,00	1595	(40)	30,00	3234	(39)
25,00	2020	(30)			
30,00	2490	(30)			
35,00	3178	(12)			
38,00	3880	(50)			

Tabelle XVIII.

t	$\left(\frac{dT}{dp}\right)$ graphisch	r graphisch	r 1)	r 2)	
−5,0°	0,0208	12,1	11,9	—	
0,0	0.0206	12,0	12,4	11,9	(
5,0	0,0198	11,7	12,1	11,3	(
10,0	0,0168	12,0	11,6	12,2	(
15,0	0,0140	11,6	10,5	11,5	(
20,0	0,0128	11,2	10,4	10,8	(
25,0	0,0110	11,5	10,8	11,4	(
30,0	0,0088	11 5	11,0	11,7	(
		11,7 ± 0,25	11,3 ± 0,66	11,5 ± 0,3	

Ueberblickt man auf Fig. 1 die Gesamtheit der Be mungen von Volumenänderungen beim Schmelzen und Kry siren in Zustandspunkten der Schmelzcurven, so ersieht dass die Volumenänderungen proportional der steig Schmelztemperatur abnehmen. Erheblichere Abweichunge dieser Regel findet man beim Benzol über 60°. Doch sc diese Regel nur angenähert zu gelten, weil sich Abweich von der Grösse der grösstmöglichen Fehler (gegen 1 Pro häufig finden und der grösstmögliche Fehler auch nicht s etwas überschritten wird. Auf der einzigen Umwandl curve, die untersucht wurde, ändert sich die Volumenänd nicht merklich (Fig. 1).

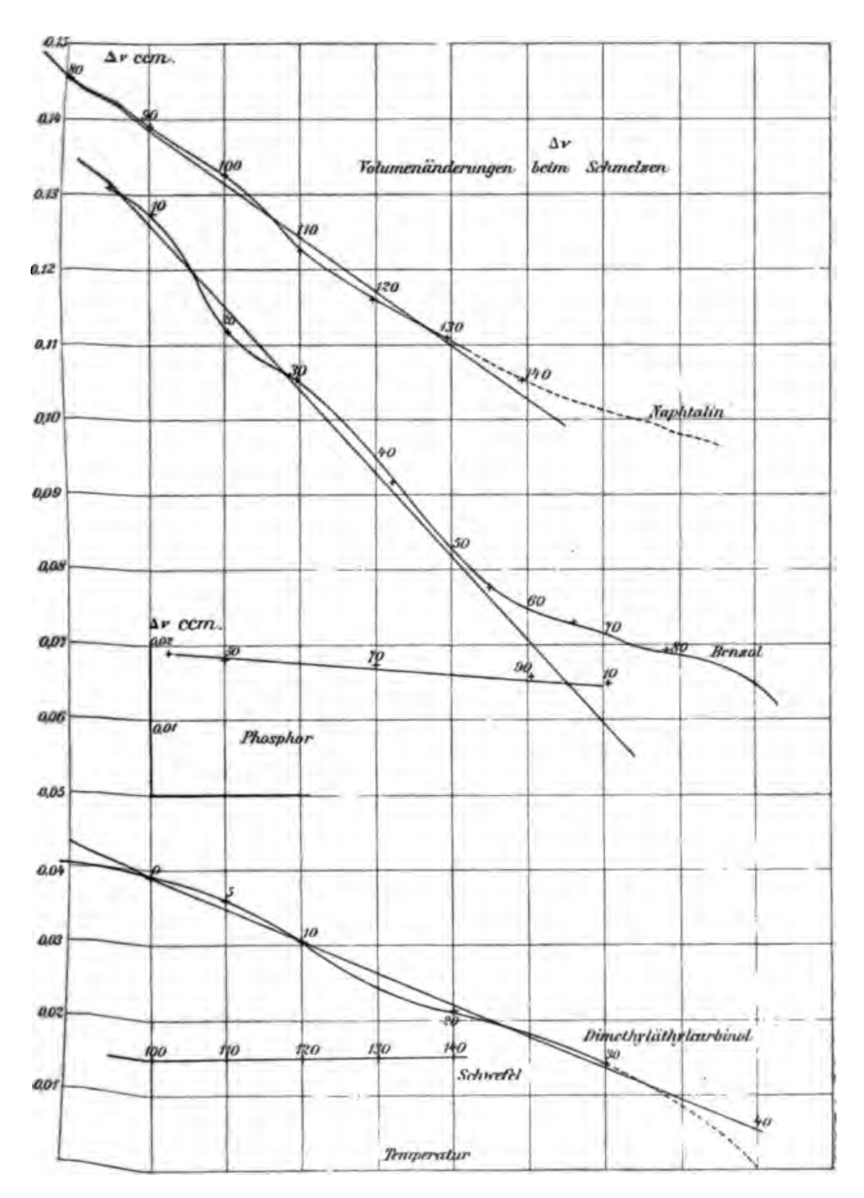

Δv ccm.
Δv
Volumenänderungen beim Schmelzen
Naphtalin
Benzol
Δv ccm.
Phosphor
Dimethyläthylcarbinol
Schwefel
Temperatur

Fig. 1.

III. Bemerkungen über die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigungen vom Druck.

Die Bestimmungen der Schmelzcurven verschiedener Präparate des Dimethyläthylcarbinols von verschiedenem Grade der Reinheit geben Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage nach der Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigungen vom Druck. In der Tab. XIX findet man für gleiche Drucke die Schmelztemperaturen zweier unreiner Präparate t_1 und t_2 und unter Δt_1 und Δt_2 ihre Gefrierpunktserniedrigungen. Bei den Bestimmungen der Schmelzdrucke wurde, wie gewöhnlich, dafür gesorgt, dass beide Phasen ungefähr in gleicher Menge vorhanden waren.

Tabelle XIX.

p_{kg}	t_{rein}	t_1	t_2	Δt_1	Δt_2
1	−8,45	−9,5	−10,5	1,0	2,0
500	1,84	0,6	− 1,5	1,2	3,3
1000	11,60	8,8	7,5	2,8	4,1
2000	24,80	20,9	20,0	3,9	4,8
3000	34,00	28,9	28,2	5,1	5,8

Man bemerkt, dass die Gefrierpunktserniedrigung recht bedeutend mit steigendem Druck zunimmt.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, die auf 100 g Lösungsmittel 1 g-Mol. des gelösten Stoffs enthält, ist nach van't Hoff

$$\Delta t_{p=0} = \frac{T_{p=0}}{100\,r} \cdot A_{p=0}\,.$$

A_p bezeichnet die osmotische Arbeit beim isothermen Transport eines g-Mol. des Lösungsmittels durch eine semipermeabele Wand unter dem äusseren Druck p. Wäre diese Arbeit vom Druck unabhängig, so müsste, wenn, wie in diesem Falle, r sich nicht ändert, die Gefrierpunktserniedrigung proportional den absoluten Schmelztemperaturen sein. In der That nimmt sie aber viel schneller zu. Man muss also annehmen, dass die osmotische Arbeit mit steigendem Druck, unter dem sie geleitet wird, wächst. Diese Aenderung könnte noch auf anderem Wege berechnet werden.

Ein Schüler Hrn. Ostwald's, Hr. Hulett[1]), hat in einer

1) G. Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 632. 1899.

Arbeit unter dem auffallenden Titel: „Der stetige Uebergang fest-flüssig" die Abhängigkeit der Schmelzwärme aus Gefrierpunktsbestimmungen unter Drucken bis 300 Atm. zu berechnen gesucht. Ueber die Abhängigkeit der osmotischen Arbeit vom Druck wird stillschweigend die Annahme gemacht, dass sie nicht existirt. Dann folgt beim Benzol einer Aenderung des Schmelzpunktes von 5—13° die Abnahme der Schmelzwärme von 30,2 bis 27,8 g-Cal.; bei gleichmässiger weiterer Abnahme müsste die Schmelzwärme des Benzols bei 75° Null werden, das ist aber sicher nicht der Fall. Bei anderen Stoffen wurde ähnliches gefunden. So lange die Aenderung der Arbeit A_p mit dem Druck nicht genau bekannt ist, darf eine Berechnung der Schmelzwärmen aus Gefrierpunktserniedrigungen unter verschiedenem Druck nicht vorgenommen werden.

IV. Die Form der Schmelzcurven.

1. Sind die Regeln, nach denen sich die Volumenänderungen und Schmelzwärmen auf den Schmelzcurven mit dem Druck oder der Temperatur ändern, bekannt, so wird die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R}$$

integrabel. Für die Schmelzwärme, R, in Zustandspunkten der Schmelzcurve, wollen wir in Uebereinstimmung mit unseren Erfahrungen annehmen, dass sie sich auf der Schmelzcurve nicht ändert, dass also

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dR}{dp}\right) = 0$$ [1]

sind.

Betreffs der Abhängigkeit der Volumenänderungen auf der Schmelzcurve sind auf Grundlage der mitgeteilten Bestimmungen verschiedene Regeln möglich, die Entscheidung darüber, welche derselben den Vorzug vor dem anderen verdient, ist zum Teil nicht möglich. Es scheint wahrscheinlich, dass keine der Regeln ausschliessliche Gültigkeit besitzt, sondern dass jeder von ihnen ihr eigenes Intervall, in dem

1) Wo es nicht aus dem Text hervorgeht, dass sich die Beziehungen nur auf Zustandspunkte der Schmelzcurven beziehen, werden dieselben, um sie als solche zu bezeichnen, eingeklammert.

sie den anderen vorzuziehen ist, zukommt. Zur sicheren Entscheidung über die Vorzüge der einen oder anderen Regel wären zum Teil noch genauere, unabhängig von dem Δv erhaltene Kenntnisse der Aenderungen von R notwendig. Folgende Gesetze für Δv geben mit fast denselben procentischen Abweichungen die Bestimmungen von Δv wieder:

$$\Delta v = \alpha - \beta(T - T_0), \tag{1a}$$

$$\Delta v T = A - B(T - T_0), \tag{2a}$$

$$\Delta v T = A_1 - B_1 p. \tag{3a}$$

Die Coefficienten α, β; A, B und A_1 und B_1 sind, wenn T und p sich auf der Schmelzcurve ändern, unveränderlich. Integrirt man nach Einführung dieser drei Gleichungen in die Clapeyron-Clausius'sche Gleichung unter der Voraussetzung, dass

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = 0$$

und unter Berücksichtigung, dass wenn $p = 0$, $T = T_0$ wird, so erhält man die den Gesetzen (1a), (2a) und (3a) entsprechenden Integralgleichungen (1b), (2b) und (3b)

$$p = \frac{R}{\alpha + \beta T_0}\left[\log\frac{T}{T_0} - \log\frac{\alpha - \beta(T - T_0)}{\alpha}\right], \tag{1b}$$

$$p = -\frac{R}{B}\log\frac{A - B(T - T_0)}{A}, \tag{2b}$$

$$T - T_0 = \frac{A_1}{R}p + \frac{B_1}{2R}p^2. \tag{3b}$$

Die Gleichung (3b) ist dieselbe, die der Verfasser als Interpolationsgleichung in der Form $T = T_0 + ap - bp^2$ zur Darstellung der meisten bisher durchmessenen Schmelzcurvenstücke angewandt hat, sie gewinnt jetzt noch eine andere Bedeutung. In der Form

$$T - T_0 = \frac{\Delta v T}{R}p - \frac{1}{2R}\left(\frac{d(\Delta v T)}{dp}\right)p^2$$

kann sie bei der Behandlung verschiedener Fragen zur Anwendung kommen. Die Schmelzcurve des Benzols giebt sie in sehr befriedigender Weise wieder, wenn die beim Druck $p = 1$ kg bestimmten R- und Δv-Werte und der Wert für $d(\Delta v T)/dp$ eingeführt werden, bei den anderen Stoffen ist bei ähnlicher Constantenbestimmung der Anschluss an die

Erfahrung weniger gut. Es folgen für die vier untersuchten Schmelzcurven, die mit Hülfe der Constanten A_1 und B_1 der Formeln $\Delta v\, T = A_1 - B_1\, p$ und den calorimetrisch bestimmten Schmelzwärmen berechneten Constanten a und b nebst den entsprechenden Werten unter a und b „gefunden", aus den früher und jetzt mitgeteilten Interpolationsformeln.

Tabelle XX.

		Berechnet	
	r g-Cal.	$a \times 10^4$	$-b \times 10^8$
Benzol	30,4	273	162
Naphtalin	35,6	338	155
Phosphor	5,04	284	62
Dimethyläthylcarbinol	12,0	215	262

	Gefunden		
	$a \times 10^4$	$-b \times 10^8$	
Benzol	283	198	$\Delta v\, T = 35{,}6 - 0{,}00420\, p$
Naphtalin	351	111	$\Delta v\, T = 51{,}7 - 0{,}00475\, p$
Phosphor	275	50	$\Delta v\, T = 6{,}15 - 0{,}00027\, p$
Dimethyläthylcarbinol	220	260	$\Delta v\, T = 11{,}10 - 0{,}00270\, p$

2. Den die Krümmung der Schmelzcurven bestimmenden zweiten Differentialquotienten kann man noch auf anderem Wege, ohne Kenntnis der Integralform der Schmelzcurve berechnen. Gelten die beiden Regeln

$$\left(\frac{d R}{d T}\right) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta v = \alpha - \beta (T - T_0),$$

so erhält man für den zweiten Differentialquotienten einen einfachen Ausdruck.

Differenzirt man die Gleichung

$$\left(\frac{d T}{d p}\right) = \frac{\Delta v\, T}{R},$$

so erhält man, wie früher[1])

$$\text{5)} \quad \begin{cases} \dfrac{d^2 T}{d p^2} = \dfrac{\Delta v}{R}\left(\dfrac{d T}{d p}\right) + \dfrac{T}{R}\left(\dfrac{d_p \Delta v}{d T}\left(\dfrac{d T}{d p}\right) + \dfrac{d_T \Delta v}{d p}\right) \\ \qquad - \dfrac{\Delta v\, T}{R^2}\left(\dfrac{d_p R}{d T}\left(\dfrac{d T}{d p}\right) + \dfrac{d_T R}{d p}\right). \end{cases}$$

1) Ann. d. Phys. 1. p. 275. 1900.

Ist der Voraussetzung gemäss

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = \frac{d_p R}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_T R}{dp} = 0$$

und

$$\left(\frac{d\Delta v}{dT}\right) = \frac{d_T \Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \frac{d_p \Delta v}{dT} = \beta$$

und berücksichtigt man, dass

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)\left[\frac{d_T \Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right) + \frac{d_p \Delta v}{dT}\right] = \frac{d_p \Delta v}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{d_T \Delta v}{dp},$$

so folgt

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = \frac{1}{R}\left(\frac{dT}{dp}\right)[\Delta v + \beta T]. \tag{6}$$

und in analoger Weise

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = -\frac{1}{\Delta v T}\left(\frac{dp}{dT}\right)[\Delta v + \beta T]. \tag{7}$$

Setzt man in Gleichung (6) die für den Schmelzpunkt T_0 geltenden Werte ein, so erhält man die unter d^2T/dp^2 „berechnet" verzeichneten Werte, die mit den unter (2b), entnommen den Interpolationsformeln, zum Teil vorzüglich übereinstimmen.

Tabelle XXI.

	r_{T_0}	$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{T_0}$	Δv_{T_0}	T_0	$-\beta \times 10^5$	$-\frac{d^2.T}{dp^2} \times 10^8$ ber.	$-2b \times 10^8$
Benzol	30,1	0,0283	0,1307	278,4	108	372	396
Naphtalin	35,6	0,0351	0,1458	353,1	69	223	222
Dimethyläthylcarbinol	12,6	0,0220	0,0455	264,5	85	542	520
Phosphor	5,04	0,0280	0,0191	316,9	8	67	153
Schwefel (Umwandl.)	3,16	0,0371	0,0139	368,4	0	−508	−426

V. Vervollständigung der Zustandsdiagramme.

Das Hauptresultat dieser Untersuchung ist in dem hier gelieferten Nachweis, dass im Verhältnis der Abnahme der Volumenänderungen auf der Schmelzcurve die Abnahme der Schmelzwärme sehr klein ist, enthalten. Dadurch wird es sehr unwahrscheinlich, dass Δv und r für einen Zustandspunkt der Schmelzcurve zusammen durch den Nullwert gehen. In einem Falle, beim Dimethyläthylcarbinol, wurden die Volumenänderungen bis zu ungefähr 10° von dem Zustand-

nkte, in dem sie der Extrapolation nach durch den Null-
rt gehen, verfolgt. In dem durchmessenen Temperatur-
tervall von 40° musste aus dem Verlauf der Schmelzcurve
d der Aenderung der Δv auf eine nicht merkliche Ver-
derlichkeit der Schmelzwärme geschlossen werden. Sollte
dem restirenden Temperaturintervall von 10° die Schmelz-
irme oder die Volumenänderung sich plötzlich in der Weise
dern, dass sie zusammen Null werden, so würde das nicht
m noch weiter bis 38° verfolgten Verlauf der Schmelzcurve
tsprechen. Die directe Erfahrung lehrt also, dass die zum
ftreten eines kritischen Punktes notwendigen Bedingungen
er nicht erfüllt sind.

Die Untersuchung der Umwandlung des gewöhnlichen
ses in die beiden neuen Eisarten ergab, dass, wenn die Um-
ndlung ohne Aenderung der Gesamtenergie jeder Phase auf
r Umwandlungscurve vor sich geht, die Volumina der im
eichgewicht befindlichen Phasen verschieden sind. Nun er-
ebt sich, dass, wenn die Volumina der Phasen, von denen
m wenigsten eine krystallisirt ist, gleich sind, die Umwand-
ng unter Energieänderung vor sich geht. Von diesen beiden,
s dem Princip der Energieerhaltung folgenden Sätzen bin
vor vier Jahren bei der Discussion der allgemeinen Form
Schmelz- und Umwandlungscurven ausgegangen, jetzt sind
selben durch die Erfahrung gestützt.

Man könnte vielleicht der Meinung sein, dass, wenn auch
e beiden Sätze richtig sind, die allgemeine, geschlossene
rm der Schmelzcurve doch nicht immer die wirkliche zu
n braucht, weil, bevor mit steigendem Druck $\Delta v = 0$ ge-
rden ist, die Schmelzwärme in einigen Fällen schon früher
rch den Nullwert gehen könnte. Das ist aber nicht mög-
h, weil die specifische Wärme eines Krystalles bei constantem
uck c_p'' erfahrungsgemäss kleiner ist als die seiner Schmelze c_p' [1]),
folge dessen ist, da unabhängig vom Druck $d_p r / d T = c_p' - c_p''$,
$r / d T$ immer positiv, wird nun, wie vorausgesetzt, $r = 0$,
ihrend Δv einen endlichen positiven Wert besitzt, so kann

1) Hr. A. Bogojawlensky hat gefunden, dass die angeblichen
snahmen von dieser Regel schwinden, wenn man für genügende
mische Homogenität der Stoffe sorgt.

dT/dp nicht $+\infty$ werden, sondern wird ebenfalls einen endlichen Wert behalten, bis Δv sein Vorzeichen gewechselt hat.

Eine gedrängte Uebersicht unserer erweiterten Vorstellungen über die Zustandsänderungen *eines* Stoffs geben die

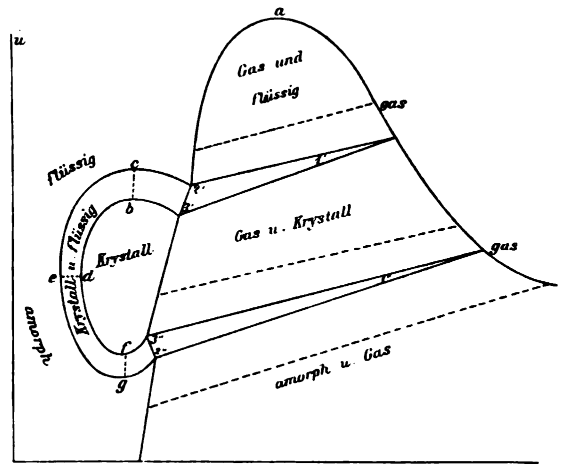


Fig. 2.

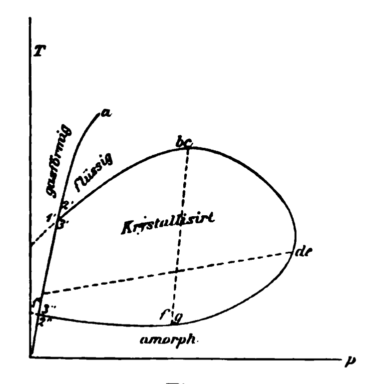


Fig. 3.

folgenden Diagramme. Das erste Diagramm (Fig. 2) ist die Projection der weiteren Ausführung der von J. W. Gibbs gegebenen thermodynamischen Fläche (Entropiefläche), das zweite (p, T) Diagramm (Fig. 3) wurde in der ersten Arbeit vom Verfasser in fast derselben Form gegeben, doch wurde damals, um allzu grosse Uebertreibungen zu vermeiden, ein Teil der-

lben bei kleinen Drucken nicht ausgeführt, was Anlass zu issverständnissen gegeben hat.[1])

Errichtet man für die Masseneinheit eines Stoffs auf der)lumenenergie- (v, u) und der Drucktemperaturebene (p, T) nkrechte Strecken, die proportional der Entropie bez. dem)lumen des Stoffs sind, so erhält man zwei Flächen, die itropie- und Volumenfläche des Stoffs. In Fig. 3 übersieht in die Projectionen der Berührungscurven der Entropie-chen je einer Phase des Stoffs mit abwickelbaren Flächen, : die Entropien des Stoffs zweier verschiedener Phasen rstellen, und schliesslich die Projectionen der drei geraden hnittlinien, die die Entropieflächen des Stoffs in zwei asen mit der Entropieebene des Stoffs in drei Phasen)en, nämlich die das Dreieck 1', 2', 3' bildenden Geraden. ses Gibbs'sche Diagramm hat den grossen Vorzug, dass n bei Kenntnis desselben im speciellen Falle nicht nur be-eilen kann, ob bei gegebenem Volumen und Energieinhalt Stoff krystallisirt, flüssig oder gasförmig absolut stabil ist, dern auch anzugeben im stande ist, wieviel des betreffen- Stoffes sich in einer der genannten Phasen befindet. Fällt)lich der dem Zustande des Stoffs entsprechende Punkt eines der beiden Dreiecke, so teilt sich die Masse des fs in drei Phasen, proportional den Flächen der drei iecke, die der Punkt mit den drei Seiten des Dreiecks (1,) bildet, und zwar giebt das Dreieck, welches die Punkte nd 3 enthält, die Menge der gasförmigen Phase, und das Punkte 1 und 2 enthaltende die Menge der krystallisirten se. Fällt der dem Zustande des Stoffes entsprechende kt in eines der von zwei Curven, die aus den Ecken eines iecks treten, begrenzten Gebiete, so spaltet es sich in zwei)lut stabile Phasen, deren Menge proportional ist den en Strecken, die der Punkt auf der zwei zugeordnete Punkte indenden Geraden abschneidet, und zwar ist die Menge dichteren Phase der der Grenzcurve der dichteren Phase

1) Ausführlicheres über das erste Diagramm findet man vor allem I. W. Gibbs, Thermodynamische Studien p. 41—65. 1876, weiter . C. Maxwell, Theorie der Wärme, übersetzt von F. Auerbach, 9—210. 1877 und besonders bei M. Planck, Vorlesungen über nodynamik p. 148—162. 1897.

entlegenen Strecke proportional. In Punkten, die ausserhalb der die gleich numerirten Punkte der beiden Dreiecke verbindenden Curven liegen, ist der Stoff nur als Gas oder Flüssigkeit stabil, eine Grenze zwischen diesen beiden Aggregatzuständen giebt es oberhalb des Punktes *a*, dem kritischen Punkte, nicht. Das stabile Zustandsfeld des Stoffs in Form einer seiner polymorphen Krystallformen wird von den beiden Curven, die die Punkte 3′ und 3″ verbinden, begrenzt.

Das (p, T)-Diagramm giebt uns nichts über die Mengen der im Gleichgewicht befindlichen Phasen, weil hier das dem Stoff gebotene Volumen nicht berücksichtigt wird. Dafür hat es aber vor dem (u, v)-Diagramm den Vorzug, übersichtlich zu sein und die Grenzen der Zustandsfelder in Abhängigkeit von der Messung leicht zugänglichen Variabeln zur Anschauung zu bringen. Die Fundamentaldreiecke (1, 2, 3) des (v, u)-Diagramms schrumpfen hier zu Punkten und die Zustandsfelder zweier Phasen zu Linien zusammen. Im (v, u)-Diagramm hat man sich über den die Gebiete stabiler Zustände zweier Phasen begrenzenden Curven die Maxima der Entropiewerte der entsprechenden Phase zu denken. Phasen, von denen jede den maximalen Entropiewert besitzt, sind aber bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im Gleichgewicht. Infolge dessen fallen im (p, T)-Diagramm die zugeordneten Punkte der beiden Projectionen der maximalen Entropien beider Phasen zusammen und die Dreiecke (1, 2, 3) schrumpfen zu Punkten ein.

Von den zugeordneten Punkten der projicirten maximalen Entropiecurven verdienen fünf Paar „ausgezeichnete“ besondere Beachtung. Vor allem der kritische Punkt *a*, der sich selbst zugeordnet ist, in dem also die Volumina und Energien der flüssigen und gasförmigen Phasen einander gleich werden; ferner die einander zugeordneten Punkte *b* und *c*, *d* und *e* und *f* und *g*, in denen abwechselnd die Volumina oder die Energien gleich werden. Bei Krystallen, die unter dem Druck ihres eigenen Dampfes nicht stabil sind, schliessen sich die beiden Curven *ceg* und *bdf*, dann tritt noch das fünfte Paar „ausgezeichneter“ Punkte, das dem Paar *e* und *d* entspricht, auf.

Ueber der $(p\,T)$-Ebene kann man Flächen, deren Ordinaten verschiedenen Eigenschaften des Stoffs proportional sind, construiren, so die hier besonders in Frage kommenden

'olumen- und Energieflächen. Construirt man die Eigenchaften nur für absolut stabile Zustände, so entsprechen den renzcurven der (p, T)-Ebene, mit Ausnahme der ausgezeichsten Punkte, Unstetigkeiten der Eigenschaftsflächen. Fig. 4 ebt eine solche Fläche, die Volumenfläche, nach einer Photoaphie einer von Hrn. B. P. Weinberg in Odessa modellirten olumenfläche, dem ich für die freundliche Erlaubnis der Reoduction danke. Die Projection der Unstetigkeiten dieser



Fig. 4.

iche auf der $(p\,T)$-Ebene überblickt man in Fig. 3. Die ce, dem Beschauer zugewandte Ecke des Modells ist der fangspunkt des Coordinatensystems, von dem aus die abnte Temperatur in der Richtung vom Beschauer wächst, Drucke wachsen von links nach rechts und die Volumina 1 proportional den senkrechten Entfernungen der Punkte V-Fläche von der $(p\,T)$-Ebene.

Die hier gegebenen Diagramme beziehen sich auf keinen len Fall; dieselben enthalten, verglichen mit realen Fällen, ›ertreibungen. Denkt man sich im $(p\,T)$-Diagramm auf der ıckaxe die Cubikwurzeln der Drucke aufgetragen, so werden

die Uebertreibungen stark reducirt. In den Diagrammen findet sich unter anderem ein Punkt, der bisher noch nicht realisirt ist, der zweite Schmelz- oder Umwandlungspunkt. Dass solch ein Punkt möglich ist, hat meine Untersuchung der Umwandlung des gewöhnlichen Eises gezeigt, da die Rückläufigkeit der Umwandlungscurve, nachdem die Umwandlungswärme Null geworden ist, festgestellt wurde.

Die Bezeichnung eines Aggregatzustandes mit dem Worte „fest“ ist, wie man den Diagrammen entnimmt, nicht glücklich gewählt, weil diese Bezeichnung zum Teil ins Gebiet der Flüssigkeit hinübergreift. Zur Bezeichnung des fraglichen Zustandes eignet sich das Wort „krystallisirt“, weil es an die Abhängigkeit einesteils der Eigenschaften dieser Phase von der Richtung, im Gegensatz zu den amorphen Stoffen, erinnert. Gegen das Wort „fest“, wenn es, wie gewöhnlich, zur Bezeichnung einer Eigenschaft des Stoffs gebraucht wird, ist nichts einzuwenden.

(Eingegangen 16. Juni 1900.)

2. *Normalen aus dem Bogenspectrum des Eisens; von H. Kayser.*

Die einzige wirklich zuverlässige Methode zur Bestimmung von Wellenlängen besteht darin, dass man in dem zu messenden Spectrum eine Anzahl genau bekannter Linien erzeugt. Handelt es sich um die Auswertung einer mit Concavgitter hergestellten Photographie, also eines normalen Spectrums, so würde schon eine lineare Interpolation zwischen zwei an den Enden des gemessenen Stückes liegenden bekannten Linien angenäherte Wellenlängen der dazwischen liegenden unbekannten Linien geben. Da aber weder das Spectrum vollkommen normal, noch die Vorrichtung, mit welcher man die Platte misst, fehlerfrei ist, endlich auch Fehler in den Normalen und ihrer Messung vorkommen, wird man viel grössere Genauigkeit erreichen, wenn man noch eine grössere Zahl von Normalen zwischen den Endlinien zur Verfügung hat. Man bildet dann die Differenzen zwischen den aus den Endlinien berechneten und den bekannten Wellenlängen aller Normalen, und ermittelt mit der Methode der kleinsten Quadrate oder besser graphisch die Curve, welche sich statt der geraden Linie am besten den Messungen aller bekannten Linien anschmiegt, und corrigirt danach die Messungen der unbekannten Linien.

Es ist daraus ersichtlich, dass es wünschenswert ist, eine grössere Anzahl von Normalen zu haben.

Handelt es sich um Spectra, die im Kohlebogen erzeugt werden, so wird man am zweckmässigsten Eisenlinien als Normalen benutzen, da die Kohlen so viel Eisen enthalten, dass eine grosse Zahl der Hauptlinien von selbst erscheinen; eventuell kann man noch etwas Eisensalz oder metallisches Eisen in den Bogen bringen.

Das Fundament aller Wellenlängenbestimmungen wird wohl noch für längere Zeit die Tabelle[1]) bilden, welche

1) H. A. Rowland, Phil. Mag. (5) **36**. p. 49—75. 1893.

Rowland mit Hülfe der Coincidenzmethode aufgestellt hat. In derselben finden sich auch viel Linien des Bogenspectrums des Eisens, aber leider genügt ihre Anzahl nicht in allen Teilen des Spectrums. Gehen wir von 2300 A.-E. nach grösseren Wellenlängen, so giebt er auf je 100 Einheiten 8, 14, 13, 3, 17, 8, 17, 23, 3, 3, 3, 12, 7, 18, 22, 7, 4 solchen Linien. Von 4000 A.-E. wird ihre Zahl noch geringer und nach 4500 hören sie so gut wie ganz auf.

Es liegt somit ein dringendes Bedürfnis nach weiteren Messungen des Eisenspectrums vor, welche die gleiche Genauigkeit, wie Rowland's Normalen besitzen.

Als Runge und ich unsere Untersuchungen über die Bogenspectra der Elemente begannen, haben wir daher zuerst das Eisenspectrum[1]) festgelegt. Da damals Rowland's Tabelle noch nicht existirte, wir ungenügende Hülfsmittel hatten, es auch unsere ersten Messungen waren, bei denen wir glaubten, uns mit einer Genauigkeit von 0,1 A.-E. begnügen zu können, so sind diese Messungen nicht besonders gut ausgefallen und sind heute ganz ungenügend. Dazu kommt noch, dass damals ein anderer Wert für die *D*-Linien zu Grunde gelegt war, als ihn später Rowland annahm. So haben schon Runge und ich später[2]) eine kleine Liste neuer Messungen veröffentlicht, die unseren Publicationen zu Grunde liegt.

Inzwischen hat sich die Genauigkeit aller Messungen wieder wesentlich gesteigert, und eine Fehlergrenze von nur einigen Tausendsteln einer A.-E. ist für scharfe Linien sehr wohl erreichbar. Daher habe ich für meine Messung der Spectra der Platingruppe[3]) eine neue Messung des Eisenspectrums vorgenommen. Ich habe jetzt noch neue Messungen ausgeführt, und glaube nun die Genauigkeit erreicht zu haben, die sich mit den Rowland'schen Gittern überhaupt erreichen

1) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1888.

2) H. Kayser u. C. Runge, l. c. 1890; Wied. Ann. **41.** p. 302 bis 320. 1890.

3) H. Kayser, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1897.

lässt, nämlich einen mittleren Fehler von höchstens 0,003 A.-E. für alle Linien.

Meine Messungen beruhen ausschliesslich auf den Rowland'schen Normalen. Es sind aber nicht nur dessen Eisennormalen benutzt, sondern auch die der anderen Elemente, indem in den Eisenbogen noch Ni, Co, Mn, Ti, Mg, Ca, Sr, Zn, In, Ba etc. hineingebracht wurde. Dadurch wurde es möglich, auch in den Teilen, wo Rowland's Eisennormalen absolut nicht genügen, wie z. B. zwischen 3200 und 3500, noch genügende Genauigkeit zu erreichen. Es sind aber ausschliesslich Normalen aus dem Bogen, nie solche aus der Sonne herangezogen, aus gleich zu besprechendem Grunde.

Rowland meint, der Fehler aller seiner Normalen werde höchstens 0,01 A.-E. betragen. Ich glaube, dass er für einzelne sehr wenige Linien grösser ist, und man wird bei Vergleichung meiner Liste mit der Rowland's solche Fälle finden. Im ganzen denke ich, dass meine Zahlen genauer sind, als die Rowland's, da durch die vielen Messungen sich die Fehler ausgleichen müssen. Jede Wellenlänge in der folgenden Tabelle ist Mittelwert aus 6—15 Messungen, zu welchen die Aufnahmen in verschiedenen Jahren und mit drei verschiedenen Gittern in verschiedenen Ordnungen gemacht sind. Der mittlere Fehler liegt zwischen 0,001 und 0,003 A.-E.

Man könnte nun diese Arbeit für überflüssig halten, da Rowland in seinen Listen der Fraunhofer'schen Linien auch Messungen aller Eisenlinien veröffentlicht hat. Indessen darf man nicht vergessen, dass die Wellenlängen des Sonnenspectrums bei der hier erstrebten Genauigkeit durchaus nicht mit den Wellenlängen derselben Linien im Bogenspectrum zu identificiren sind. Ein Blick in die Rowland'sche Tabelle zeigt, welche Unterschiede sich für dieselbe Linie in beiden Fällen ergeben können; sie gehen bis über 0,2 A.-E. Es scheint ferner nach den alten Beobachtungen von Lockyer über die verschiedenartige Verschiebung und Verzerrung der Linien desselben Elementes in den Sonnenflecken, und nach den Beobachtungen von Jewell, als entständen z. B. die verschiedenen Linien des Eisens in verschiedenen Schichten der Sonnenatmosphäre, wo verschiedene Bedingungen des Druckes herrschen. Es ist dann aber ganz unerlaubt, die Wellenlängen

des Sonnenspectrums für irdische Spectra zu verwender
diesem Grunde habe ich auch aus Rowland's Tabe
Normalen keine Sonnenlinien benutzt.

Ganz besondere Schwierigkeit machte die Gege
3400 A.-E. Rowland hat zwei Normalen bei 3306
folgt eine bei 3389, zwei bei 3406, eine bei 3427, da
3440 an mehrere. Die Normalen bei 3389, 3406, 34
nun nach meiner Meinung sämtlich um 0,02—0,03 A
gross gegeben. Meine Correctionscurven, die auf diesen
beruhten, bekamen immer einen ganz unmöglichen Kn
3400, sodass ich mich schliesslich genötigt sah, diese N
fort zu lassen. Dass ich damit wohl das Richtige ge
wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass ich Werte fi
Linien erhalten habe, die mit Rowland's Angaben
Sonnenspectrum gut übereinstimmen.

Die folgende Tabelle giebt eine für den Zweck de
polation vollkommen ausreichende Anzahl von Eisenli
dem mit gewöhnlichen Platten photographirbaren T
Spectrums zwischen 2300 und 4500. Es sind dabei
Linien gewählt, welche möglichst leicht erscheinen und
zeitig möglichst scharf sind, namentlich also die leic
kehrbaren Linien. Die Intensitätsangaben gehen vo
die schwachen, bis zu 10 für die stärksten Linien,
ruhen nur auf ganz rohen Schätzungen. *r* bedeutet, d
Linie gern Selbstumkehrung zeigt, *u*, dass ihre Ränd
scharf sind. Zum Vergleiche sind Rowland's Norma
dem Bogenspectrum, in einzelnen Fällen auch aus dem
spectrum beigefügt.

Bei den letzten Aufnahmen und Berechnungen h
Hr. Dr. H. Konen unterstützt.

Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität
2327,468	3	—	2348,380	2	2348,385	2373,813	3*r*
31,384	3	—	54,969	2	—	75,273	3
32,869	3	—	59,187	3	—	79,355	3
43,567	3	2343,571	64,904	2	2364,897	80,840	4
48,196	2	—	68,670	2	—	82,114	7*r*

Wellenlänge	Intensität	Rowland	Wellenlänge	Intensität	Rowland	Wellenlänge	Intensität	Rowland
2383,824	3	—	2507,991	4r	—	2623,627	5r	—
84,473	3	—	10,927	8r	2510,934	25,754	5r	—
88,711	2	2388,710	11,857	3	—	28,383	5r	—
90,058	2	—	17,754	2	—	31,139	5r	2631,125
95,709	5r	2395,715	18,198	8r	2518,188	35,899	3r	—
99,322	5r	2399,328	22,950	20r	2522,948	44,085	3r	—
2404,519	3	—	23,754	4r	—	47,649	3	—
04,969	5r	2404,971	24,393	5r	—	51,800	2	—
06,742	5r	2406,743	27,525	10r	2527,530	56,232	3	—
10,601	5r	2410,604	29,223	8r	—	66,897	3r	—
11,152	4r	—	29,928	6r	—	69,581	2	—
13,393	4r	—	33,911	4	—	73,315	2	—
24,231	3	—	35,699	6r	2535,699	79,148	8r	2679,148
31,126	2	—	37,263	4r	—	80,544	3	—
38,274	2	—	41,064	8r	2541,058	89,302	—	—
39,834	4r	—	42,192	5r	—	90,153	2	—
40,201	4r	—	44,016	4r	—	99,193	3	—
42,658	4r	—	46,072	10r	2546,068	2706,672	4r	2706,684
47,808	4r	2447,785	49,708	8r	2549,704	08,663	2	—
53,568	2	—	51,192	3	—	14,503	3	—
57,686	5r	2457,680	56,963	2	—	18,530	4r	—
62,279	4r	—	62,619	5	—	19.121	10r	2719,119
62,740	10r	2462,743	67,001	4	—	20,997	10r	2720,989
65,244	5r	—	74,462	2	—	23,671	8r	2723,668
68.974	4r	—	75,845	3	—	25,024	4r	—
72,436	4r	—	78,012	3	—	28,914	3	—
72,976	10r	2472,974	82,408	2	—	30,832	3	—
74,906	4r	—	84,623	5r	2584,629	33,978	8r	2733,973
79.872	10r	2479,871	85,964	3	2585,963	35,566	8r	—
83,361	20r	2483,359	88,102	5r	—	37,407	10r	2737,405
83,618	3r	—	98,456	5r	2598,460	39,639	8r	—
84,280	8r	2484,283	99,483	5r	2599,494	42,349	5r	—
87,155	2r	—	99,663	4r	—	42,506	10r	2742,485
88,232	10r	2488,238	2606,920	3r	—	44,163	8r	—
89.844	8r	2489,838	07,155	3r	—	44,624	4r	—
90,737	10r	2490,723	11,963	5r	2611,965	45,177	5r	—
91,249	10r	2491,244	13,914	4r	—	46,580	4r	—
93,331	7r	—	17,706	4r	—	47,080	5r	—
96,625	4r	—	18,108	2r	—	50,238	10r	2750,237
2501,228	8r	2501,223	20,499	3	—	55,834	5r	2755,837

Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	R
2756,412	4r	2756,427	2926,699	3	—	3059,202	10r	30
57,413	4r	—	29,119	8r	2929,127	64,042	2	
61,883	5r	2761,876	37,030	10r	2937,020	67,368	8r	30
62,125	5r	2762,110	41,462	8r	—	68,286	3	
68,621	5r	2768,630	47,996	9r	2947,993	75,830	6r	30
72,205	8r	2772,206	48,557	4	—	83,853	5r	30
78,327	6r	2778,340	54,061	9r	2954,058	91,687	3	
81,936	3	2781,945	57,484	9r	2957,485	95,013	2	30
88,207	10r	2788,201	65,379	9r	2965,381	3100,057	4r	31
91,989	3	—	67,019	10r	2967,016	00,418	4r	31
97,877	2	—	70,227	10r	2970,223	00,778	4r	31
2804,622	5r	—	73,254	8r	2973,255	12,183	2	
07,088	5r	—	73,366	5r	2973,358	16,747	3	
13,391	8r	2813,388	76,253	3	—	19,609	3	
17,612	3	—	81,565	7r	2981,575	25,770	3	
23,382	5r	2823,389	83,690	10r	—	32,627	5r	
25,660	6r	2825,667	87,410	4	2987,410	40,503	3u	
25,803	4r	—	90,511	4	—	42,565	3u	
32,543	8r	2832,545	94,554	10r	2994,457	44,096	3u	
35,562	4r	—	99,630	8r	2999,632	51,460	3u	
38,231	3r	2838,226	3001,068	10r	3001,070	57,157	4	
43,742	3r	2843,744	07,262	2	3007.260	60,764	3	
44,083	8r	2844,085	07,409	2r	3007,408	62,064	3	
48,828	3	—	08,254	8r	3008,255	65,129	3	
51,910	5r	2851,904	09,690	4r	3009,696	66,551	3	
59,007	3	—	16,305	3	3016,296	71,473	3	
63,973	3	—	17,747	8r	3017,747	75,556	7	
69,418	5r	—	19,105	4	3019,109	78,122	5	
74,284	5r	—	20,619	4r	3020,611	85,015	3	
77,414	3	—	20,764	10r	3020,759	88,947	5	
80,867	2	—	21,194	10r	3021,191	91,778	5	
87,920	3	—	24,153	3r	3024,154	92,921	8	
90,000	3r	—	25,960	8r	3025,958	93,423	8	
94,617	3	—	31,753	4r	—	99,638	7	
99,531	3	—	37,505	10r	3037,505	3200,595	7	
2901,496	3	—	41,753	3	—	05,513	8	
07,630	3	—	41,860	3	—	10,953	5	
12,273	8r	2912,275	47,719	10r	3047,720	12,112	8	
18,144	3	—	51,179	3	3051,173	14,158	10	32
23,409	5	—	57,562	8r	3057,557	16,057	5	

Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland
10*r*	3222,197	3399,468	7	—	3540,287	2	—
10*r*	3225,907	3402,392	4	—	45,793	4	—
3	—			3406,602,	53,898	3	--
8	--	06,578	2	in Sonne	58,672	5*r*	3558,674
8	---			3406,572	65,535	8*r*	3565,530
5	—			3406,965,	70,257	8*r*	3570,253
3	—	06,938	4	in Sonne	81,348	7*r*	3581,344
5	—			3406,943	85,478	4*r*	—
3	—	13,275	5	—	87,137	4*r*	--
3	—	18,649	5	—	94,767	4*u*	--
8	—	24,430	5*r*	—	99,781	2	—
5	—			3427,282,	3605,619	4	3605,621
5	—	27,263	5	in Sonne	06,836	4	3606,836
8	—			3427,263	09,011	2	3609,015
7	—	40,762	9*r*	3440,756	12,242	2	3612,237
5	—	41,138	8*r*	3440,135	17,474	1	—
5	—	44,025	7*r*	3444,024	17,944	5*u*	3617,939
7	3306,119	45,301	5	—	18,918	7*r*	3618,922
7	3306,481	50,484	4	—	22,158	5	3622,161
5	—	58,454	3	—	30,506	3	—
3	--	60,067	4	—	31,617	6*r*	3631,616
3	—	66,006	5*r*	3466,010	32,195	5	—
5	—	71,413	3	—	40,541	5	3640,545
4	—	71,497	3	—	47,997	7*r*	3647,995
3	—	75,600	6*r*	3475,602	50,429	3	—
4	---	76,850	6*r*	3476,848	51,615	5	—
4	—	83,159	3	—	55,625	3	—
3	—	85,490	3	—	59,673	5	—
4	—	90,721	6*r*	3490,724	69,674	5	—
3	—	97,989	5*r*	3497,991	76,461	3	—
3	—	3500,716	3	—	80,062	4*r*	3680,064
5	—	06,650	3	—	83,205	3	3683,209
5*r*	—	08,627	2	—	87,609	4*r*	3687,609
4	—	08,663	2	--	95,202	3	3695,208
4	—	13,974	5	3513,981	3702,180	2	—
	3389,913,	21,415	5*r*	3521,409	05,714	4*r*	3705,715
2	in Sonne	26,196	4*r*	—	07,199	3	3707,201
	3389,884	26,822	4	—	09,395	5*r*	3709,395
3	—	29,960	3	—	20,083	10*r*	3720,082
3	—	36,694	4	—	22,710	6*r*	3722,712

Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland
3724,527	5	—	3878,722	4	—	4079,999	3	—
27,769	5*r*	3727,768	86,426	6*r*	3886,421	84,666	5	—
31,102	2	—	87,193	5*r*	—	96,135	5	—
32,541	5	3732,549	93,538	3	—	98,346	5	—
33,470	5*r*	3733,467	95,801	5*r*	—	4107,646	5	—
35,016	9*r*	3735,012	99,853	5*r*	—	14,608	4	—
37,278	8*r*	3737,280	3903,097	6*r*	—	18,709	8	—
63,510	6*r*	3763,506	06,624	6	—	37,156	6	—
45,710	7*r*	3745,708	09,980	3	—	44,033	10*u*	—
48,409	7*r*	3748,410	13,784	3	—	54,662	4	...
49,634	8*r*	3749,633	16,880	4*r*	3916,886	71,069	4	—
58,381	8*r*	3758,380	18,467	3*r*	—	75,799	5	—
63,940	8*r*	3763,939	20,404	6*r*	—	81,918	5	—
67,339	7*r*	3767,342	23,059	3*r*	—	87,221	8	—
70,452	2	—	28,073	5*r*	3928,060	91,611	8	—
76,606	3	—	35,966	4	—	99,256	6	4199,257
78,670	2	—	41,032	4	3941,034			4202,187,
88,031	5	3788,029	45,269	2	—	4202,195	8	in Sonne
90,242	5	—	48,927	4	—			4202,195
95,149	8*r*	3795,148	56,610	3	—	10,521	5	—
98,658	6*r*	—	56,823	5	—	19,523	5	—
99,694	6*r*	—	66,219	3	—			4222,396,
3801,822	3	—	69,411	6*r*	—	22,387	5	in Sonne
06,847	3	—	77,892	6	—			4222,382
13,202	5	—	84,112	4	—	27,606	6	—
15,987	8*r*	3815,984	86,330	4	—	33,771	7	—
20,573	9*r*	3820,566	96,147	3	—	36,118	8	—
24,591	6*r*	—	98,211	3	—	38,980	6	—
26,028	8*r*	3826,024	4007,429	3	—	45,423	5	—
27,967	7*r*	3827,973	17,303	2	—	47,604	5	—
33,463	3	—	22,029	5	—	50,299	8	4250,300
34,370	8*r*	—	30,670	3	—	50,948	8	4250,949
40,586	7*r*	3840,589	32,796	2	—	60,656	9	4260,647
41,194	8*r*	—	44,776	2	—	71,333	7	—
50,114	8*r*	—	45,978	10*r*	4045,975			4271,920,
56,515	6*r*	—	55,706	3	—	71,938	10*r*	in Sonne
60,054	10*r*	3860,050	62,605	5	—			4271,934
65,670	6*r*	—	63,755	10*r*	4063,755	82,567	7	—
72,640	6*r*	—	68,138	5	—	85,614	4	—
78,166	6*r*	—	71,901	8*r*	4071,903	91,631	3	—

t-	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland	Wellen-länge	Intensität	Rowland
0	6*r*	—	4358,689	3	—	4442,522	6	—
0	6*r*	—	67,759	5	—	47,907	6	4447,912
2	4	—	69,954	5	4369,948	54,572	4	—
5	6	—	76,104	6	4376,108	61,838	5	—
		4325,932,	83,724	8*r*	4383,721	66,737	6	—
1	8	in Sonne	91,137	4	—	69,566	6	—
		4325,939	4404,929	8	4404,928	76,207	6	—
9	6	—	15,301	8	4415,298	84,420	5	—
9	3	—	27,490	6	—	89,929	4	—
0	5	4352,908	30,801	5	—	94,755	6	4494,756

(Eingegangen 25. Juli 1900.)

3. *Zur Theorie der Thermoelektricität der Elektrolyte;*
von A. H. Bucherer.

Die hier entwickelte Theorie der in ungleich temperirten Elektrolyten auftretenden Kräfte ist aus dem Bestreben hervorgegangen, die bezüglichen Gesetzmässigkeiten auf thermodynamischer Grundlage so abzuleiten, dass deren Prüfung an der Hand der Erfahrung möglich gemacht werde.

Wir gehen von der bekannten van't Hoff'schen Formel für den osmotischen Druck aus:

$$V\,d\,P = v\,d\,p. \tag{1}$$

Hier bedeuten V und P specifisches Volumen und osmotischen Druck der gelösten Substanz und v und p Volumen und Druck eines Grammmolecüls des mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfes der gelösten Substanz. Nehmen wir an, dass letzterer den Gasgesetzen folge, so kann gesetzt werden:

$$P\,d\,V = -\,R\,T\,d\log p + d(P\,V). \tag{2}$$

Bei hinreichender Verdünnung wird $P\,V$ sich einem constanten Werte nähern und dann kann gesetzt werden:

$$P = -\,R\,T\left(\frac{d\log p}{d\,V}\right)_T. \tag{3}$$

Führen wir für p den Wert $c\,R\,T$ ein, und setzen wir für das Verhältnis, in dem sich die Dichte der gelösten Substanz zwischen Dampfraum und Lösung verteilt, h, d. h. $h = c/C$, so wird

$$P = C\,R\,T - R\,T\left(\frac{\partial\log h}{\partial\,V}\right)_T, \tag{4}$$

wo $C = 1/V$.

Bei Substanzen, deren osmotischer Druck nicht den normalen Wert gleich $C\,R\,T$ hat, muss sich h mit der Verdünnung ändern. Für einen binären Elektrolyten, welcher bei einer

egebenen Concentration den doppelten osmotischen Druck ufweist, muss die Beziehung bestehen:

$$P = 2CRT = CRT - RT\frac{\partial \log h}{\partial V}, \tag{}$$

ler

$$c = KC^2, \tag{}$$

o K eine Constante ist.

Betrachten wir nun ein mit einem Elektrolyten gefülltes ohr vom Querschnitt gleich 1, so wirkt zwischen zwei Querhnitten mit der Temperaturdifferenz dT die Kraft dP.

Ist die Concentration im Temperaturgefälle constant, so t die Arbeit dW, welche diese Kraft an einem Grammmolecül istet, indem sie dasselbe von $T + dT$ nach T bringt:

$$dW = V dP \tag{}$$

nd nach (4)

$$dW = R\,dT - V\frac{d}{dT}\left(RT\frac{\partial \log h}{\partial V}\right)dT. \tag{}$$

Da V constant ist, so lässt sich diese Gleichung auch hreiben:

$$dW = R\,dT - \frac{d}{dT}\left(RT\frac{\partial \log h}{\partial \log V}\right)dT. \tag{}$$

Beziehen wir die Arbeit auf ein *ganzes* elektrochemisches equivalent und drücken dieselbe in praktischem, elektrischem aasse aus, so wird W, wenn $T_1 > T_2$

$$W = \frac{4{,}2 \times 1{,}036 \times 10^{-5}}{\gamma} R\left[T_2 - T_1 - \int\limits_{T_1}^{T_2}\frac{d}{dT}\left(T\frac{\partial \log h}{\partial V}\right)dT\right]. \tag{0}$$

γ bezeichnet die Anzahl von Valenzen, mit welchen das etallische Element des Elektrolyten an den nicht metallischen eil gebunden ist.

Thatsächlich wird nun nicht ein ganzes elektrochemisches equivalent von T_1 nach T_2 gebracht, sondern nur der Bruchil $(2N - 1)/2$, wenn N die Ueberführungszahl bedeutet. Dies hellt aus folgender Ueberlegung. Bei einer elektrolytischen usscheidung eines elektrochemischen Aequivalentes würde, ls der Strom beim Durchgang durch die Lösung keine wichtsmengen des Elektrolyten vom Kathodenraum nach m Anodenraum oder umgekehrt hinführte, an Anode und

Kathode je ein halbes Aequivalent des Elektrol schwinden. Da nun die Analyse zeigt, dass nach de gang der Einheit der Elektricitätsmenge im allgeme oder weniger als ein halbes Aequivalent an einer verschwindet, so folgt mit Notwendigkeit, dass der und für sich, d. h. abgesehen von der elektrolytis scheidung, Concentrationsänderungen hervorruft, also teile des gelösten Elektrolyten von einem Elektroden anderen führt. Hierbei kann der Strom Arbeit leis das chemische Potential in den beiden Räumen vers Wert hat, und zwar wird diese Arbeit unter and portional sein der durch die Elektricität von Steller zu Stellen höheren chemischen Potentials hingeführten menge. Zeigt nun die Analyse, dass nach Ausschei Aequivalentes N Aequivalente an der Anode vers sind — wo N ein echter Bruch — so folgt, dass $N - \frac{1}{2}$-Aequivalente vom Anodenraum nach dem raum gebracht hat. Ist $N = \frac{1}{2}$, so hat der Strom k stanz von einem Elektrodenraum zum anderen geb deshalb hat er denn auch keine Arbeit ausser elekt Ausscheidung geleistet.

Da gemäss der Ableitung von Gleichung (10) W elektrische Arbeit bedeutet, die gewonnen wird, ganzes elektrochemisches Aequivalent durch den Strc nach T_2 gebracht wird, so wird dieser Wert mit multipliciren sein, um der Thatsache Rechnung z dass nur $N - \frac{1}{2}$-Aequivalente durch den positiven S T_1 nach T_2 gebracht werden. Da N Temperaturfu kommt N unter das Integralzeichen, und wir habe elektromotorische Kraft, welche im Temperaturgefälle

$$(11)\quad E = \frac{4{,}35 \times 10^{-5} R}{2\gamma} \left\{ \int_{T_1}^{T_2} (2N-1)\,dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{d}{dT}\left[(2N-1)T\left(\frac{\partial}{\cdot}\right.\right.\right.$$

E wird in zwei Fällen den Wert Null annehmen. wenn $2N - 1 = 0$. Wie aus obiger Erörterung h bringt in diesem Falle der Strom keine Conce änderungen hervor, d. h. die Gewichtsmenge, we Strom von T_1 nach T_2 gebracht wird, ist Null, und c

welcher durch eine äussere Kraft durch den Elektrolyten gesandt wird, kann nur Joule'sche Wärme erzeugen. Gleichwohl wird durch das Wirken des osmotischen Druckes eine Concentrationsänderung erzielt, welche aber nicht umkehrbar ist, indem eine gewöhnliche irreversible Diffusion so lange eintritt, bis P im ganzen Temperaturgefälle einen constanten Wert erlangt hat.

Zweitens wird $E = 0$, wenn P überall in dem erwähnten Rohre denselben Wert hat.

Dann ist gemäss Gleichung (4):

$$dP = \frac{d}{dT}\left[CRT - RT\frac{\partial \log h}{\partial V}\right]dT = 0. \tag{12}$$

Setzen wir für

$$\left(\frac{\partial \log h}{\partial V}\right)_T = z,$$

so erhält man leicht:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{C_2 - z_2}{C_1 - z_1}, \tag{13}$$

wo die Indices von C und z sich auf die bezüglichen Temperaturen beziehen. Gleichung (13) besagt, dass das Soret'sche Phänomen im allgemeinen bei Elektrolyten nicht in seiner gewöhnlichen Form auftreten kann, d. h. im allgemeinen kann nicht sein:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

wenn z nicht gleich Null ist.

Zu einer Prüfung von Gleichung (11) muss N als Temperaturfunction bekannt sein, und ferner muss h als Function der Temperatur und der Verdünnung bestimmt werden, was natürlich nur bei solchen Elektrolyten direct ausführbar ist, welche wie HCl, HBr, HJ messbare Dampfdrucke haben. Uebrigens beruht die Ableitung von Gleichung (11) auf zwei Annahmen, die zwar sehr plausibel sind, aber welche experimentell nicht leicht zu beweisen sind, nämlich der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf des Elektrolyten und der Constanz von PV bei hinreichender Verdünnung.

Deshalb suchte ich nach einem Wege, um die Thermokräfte der Elektrolyten in allgemeinerer Form zu berechnen

und zwar so, dass dieselben als Temperaturfunctionen messbarer isothermer Kräfte ausdrückbar seien. Dies ist nun möglich, wie folgende Ueberlegungen beweisen. Da V constant ist, so lässt sich Gleichung (7) auch schreiben:

$$d W = V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V d T. \tag{14}$$

Nun ist bekanntlich nach dem zweiten Hauptsatze:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T. \tag{15}$$

Setzen wir den Wert von $(\partial P / \partial T)_V$ in Gleichung (14) ein, so ergiebt sich:

$$d W = \left(\frac{\partial Q}{\partial \log V} \right)_T \frac{d T}{T}. \tag{16}$$

Der Differentialquotient in Gleichung (16) ist natürlich Temperaturfunction. Ist Q mit $\log V$ linear veränderlich, wie dies bei den Gasen der Fall ist, so ist der Quotient als diejenige Wärmemenge zu definiren, welche bei T^0 absorbirt wird, wenn der natürliche Logarithmus der Verdünnung um 1 zunimmt. Das ist aber diejenige Wärmemenge, welche bei umkehrbarer, isothermer Verdünnung der Lösung von V bis $e V$ absorbirt wird, wo e die Basis des natürlichen Logarithmensystems ist; und diese Wärmemenge lässt sich elektrisch messen unter Benutzung der Helmholtz'schen Gleichung:

$$\pi = - \varDelta U + T \frac{d \pi}{d T}. \tag{17}$$

In dieser Gleichung bedeutet π die Kraft der Kette, U die innere Energie derselben und bekanntlich ist $T(d\pi / dT)$ die bei constanter Temperatur im Innern absorbirte umkehrbare Wärmemenge. Nun denke man sich zwei Clarkelemente gegeneinander geschaltet, deren Zinksulfatlösungen die specifischen Volumina V und $e V$ haben. Beim Durchgang eines Coulomb wird ein elektrochemisches Aequivalent Zinksulfat von der Verdünnung V auf $e V$ gebracht, und da dies isotherm und reversibel geschieht, so wird dabei die Wärmemenge $\partial Q / \partial \log V$ absorbirt und diese Wärmemenge ist proportional $T(d\pi / dT)$, d. h. es ist:

$$\frac{4{,}35 \times 10^{-5}}{\gamma} \frac{\partial Q}{\partial \log V} = T \frac{d \pi}{d T} = q.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (16) und nter Berücksichtigung der „Ueberführung“ ergiebt sich in lektrischem Maasse die Thermokraft:

$$E = \frac{1}{2}\int\limits_{T_1}^{T_2} (2N - 1)\frac{d\pi}{dT}\,dT. \tag{19}$$

Bei Kenntnis von N als Temperaturfunction lässt sich lso durch Bestimmung der Temperaturfunction der Kraft ner Helmholtz'schen Kette, deren bezügliche Concenationen $1/V$ und $1/eV$ sind, die Thermokraft eines Elektroten von der Concentration $1/V$ voraus berechnen, falls $\log V$ ine lineare Function von Q ist.

Im allgemeinen ist durch Messungen an geeigneten Conntrationsketten $\partial Q/\partial V$ als Temperaturfunction zu bestimmen.

Die allgemeinere Form der Gleichung (19):

$$E = \frac{4{,}35 \times 10^{-5}}{2\gamma}\int\limits_{T_1}^{T_2}(2N - 1)\frac{\partial Q}{\partial \log V}\,\frac{dT}{T} \tag{20}$$

uss zur Nernst'schen Formel führen, wenn die Annahme r Gültigkeit der Gasgesetze für den gelösten, dissociirt gechten Elektrolyten eingeführt wird. In diesem Falle ist für äre Stoffe:

$$dQ = 2RT\,d\log V.$$

Dieser Wert in Gleichung (20) eingesetzt, ergiebt für E:

$$E = \frac{4{,}35 \times 10^{-5}}{\cdot\gamma}\int\limits_{T_1}^{T_2}(2N - 1)R\,dT,$$

e Gleichung, welche Duane[1]) auf Grund der Nernst'schen eorie abgeleitet hat.

Bonn, im Juli 1900.

1) W. Duane, Wied. Ann. 65. p. 392. 1898.

(Eingegangen 25. Juli 1900.)

4. *Eine neue Methode zur Dickenbestimmung dünner Blättchen; von Clayton H. Sharp.*

1. Die bisherigen Methoden.

Wenn man die Dicke einer auf einer ebenen Platte haftenden sehr dünnen Schicht bestimmen will, ist die Anzahl der vorhandenen Methoden eine ziemlich geringe. In diesem Falle versagen die mechanischen Methoden und man ist gezwungen, wenn man sich nicht mit einem durch Wägung erhaltenen mittleren Werte begnügen will, eine optische Methode zu benutzen. Was die Genauigkeit und allgemeine Anwendbarkeit anbelangt, lassen doch die letzteren in gewissen Fällen viel zu wünschen übrig. Wenn es sich um die Messung eines dünnen, auf einer Glasplatte aufgetragenen nicht-metallischen Blättchens handelt, verfügt man über die von Wiener[1]) gegebene allgemeine und zuverlässige Methode, welche in einer Abänderung der Methode von Wernicke[2]) besteht. Man wischt nämlich ein Streifchen des Blättchens weg, legt eine Glasplatte darauf und zerlegt das bei normaler Incidenz reflectirte Licht in einem Spectralapparat. Dann beobachtet man im Spectrum zwei Systeme von Interferenzstreifen, die gegeneinander verschoben sind. Aus dem Betrage dieser Verschiebung lässt sich die Dicke der Schicht sofort ableiten. Wenn die Schicht durchsichtig und von bekanntem Brechungsindex und Dispersionsvermögen ist, können im allgemeinen Interferenzstreifen, die durch Reflexion von den beiden Seiten der Schicht selbst erzeugt sind, beobachtet werden, und die Lage von diesen im Spectrum gestattet, wenn der Brechungsindex des Stoffs auch bekannt ist, die Dicke zu berechnen. Dies ist die Methode von Wernicke[3]), der dieselbe bei der Dickenbestimmung von Jodsilberblättchen angewendet hat, um

1) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 629. 1887.
2) Vgl. unten.
3) W. Wernicke, Pogg. Ann. Ergänzungsband p. 68. 1878.

ɪr die Dicke eines ursprünglichen Silberblättchens Schlüsse ziehen.

Im Falle, dass das Blättchen aus einem Metall besteht, im allgemeinen die Methode von Wiener nicht mehr, n die Phasenänderung, die das Licht durch Reflexion an ɜm Metallblättchen erleidet, ist meistenteils unbekannt. Diese iirt nämlich sowohl von Metall zu Metall, wie mit der ke der Metallschicht[1]) selbst, wenn diese unter einer gesen Grenze liegt.

Für diesen Fall ist die Methode von Quincke[2]) die tige, die auf alle Metalle anwendbar ist. Diese besteht in, dass, nachdem man einen Streifen des Metalles wegrischt hat, man eine Linse derart daraufpresst, dass sie mit n Metall genau an der Grenze des Streifens in Berührung nmt. Dann berechnet man die Dicke der Metallschicht aus Farbe von dem an die Schicht angrenzenden Newton'schen ɪge. Diese Methode kann leicht zu fehlerhaften Resultaten ren, nämlich im Falle, dass ein Staubteilchen zwischen ɪs und Linse liegt.

Im Verlaufe von anderen Versuchen ergab sich die Notndigkeit, die Dicke einer sehr dünnen, auf einem dünnen ιtinspiegel aufgetragenen Gelatineschicht zu messen. Wegen unbekannten Phasenänderung bei der Reflexion am Platinegel konnten die durch Messung der Lage der im Spectrum krecht reflectirten Lichtinterferenzstreifen erhaltenen Retate nicht als vollständig zuverlässig betrachtet werden, und habe auf Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. Wiener Versuche nacht, die zwar nicht zu dem vorliegenden Ziele, jedoch zu er in vielen Fällen anwendbaren Methode zur Dickentimmung dünner Blättchen geführt hat.

2. Die neue Methode.

Die Methode besteht wesentlich in der Herstellung einer ie des Blättchens mit seiner Vertiefung, mittels eines Gehes von gleichen Teilen Kolophonium und Burgunder Pechs. ade an der Stelle, wo die Dicke bestimmt werden soll,

---

1) Vgl. O. Wiener, l. c.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 178. 1866.

wischt man etwas von der Schicht weg, legt ein Stück
des Gemisches darauf und erwärmt in einem Thermos
bis ca. 75°. Dadurch wird das Gemisch weich, man d
jetzt mit dem Finger leicht darauf, damit es sich den Un
heiten der darunter liegenden Fläche anpasst, wonach
alles bis Zimmertemperatur langsam abkühlen lässt.
löst sich das Stückchen wegen seiner ziemlich starken
sammenziehung von der Schicht ab und man sieht au
glänzend reflectirenden Unterseite eine Form des in der Sc
gemachten Lochs. Wenn man das Stückchen auf eine
platte presst und im Natriumlichte beobachtet, sieht man
Systeme von Interferenzstreifen; das eine da, wo das
auf der Schicht lag, und das andere da, wo das Loch
Man kittet dann das Kolophoniumstück auf einer Glas
fest, stellt dieselbe senkrecht vor den Collimator eines Sp
meters, auf dessen Spalt ein Bild der mit senkrecht auff
dem Lichte hell beleuchteten Glasplatte mittels einer Linse
jicirt wird. Die im Spectrum beobachteten Interferenzst
sind an der Stelle, wo der Sprung in der Kolophonium
ist, nach Violett zu verschoben und durch Messung dieser
schiebung lässt sich der Betrag dieses Sprunges ermitteln. I
die Einzelheiten der Methode wird später gesprochen we

Da durch dieses Verfahren jede Verschiedenheit be
der Phasenänderung eliminirt wird, fragt es sich nur, o
Kolophoniumcopie genau die Form des Blättchens wieder

3. Prüfung mittels Silberblättchen.

Um diese Frage zu beantworten, wurden folgende
suche angestellt. Zunächst wurde eine Glasplatte vers
und von einem Loch in der Silberschicht eine Kolopho
form abgenommen und gemessen. Dann wurde das Silb
Jodsilber verwandelt, indem der Silberspiegel in ein Gefä
Gegenwart von Jod während eines passenden Zeitintervalle
geschlossen und die Dicke der Jodsilberschicht nach Wie
Methode gemessen wurde. Die Dicke der ursprünglichen S
schicht D lässt sich dann aus der Dicke der Jodsilberschi
berechnen nach der Formel:

$$D = \frac{Ag \,.\, S_{AgJ}}{AgJ \,.\, S_{Ag}}\, d,$$

worin Ag das Atomgewicht von Silber, AgJ die Summe der Atomgewichte von Silber und Jod, S_{Ag} die Dichte von Silber, S_{AgJ} die von Jodsilber bedeutet. Nach Angaben von Wernicke ist $D = 0{,}247\,d$. Eine Vergleichung der auf beide Weisen erhaltenen Resultate gab also eine Prüfung der Genauigkeit der neuen Methode. In einigen Fällen habe ich diese Prüfung noch weiter treiben können, indem ich eine Kolophoniumform auch von der Jodsilberschicht habe abnehmen können. Dass es mir nicht immer gelungen ist, diesen weiteren Versuch zu machen, rührte daher, dass zuweilen die Adhäsion zwischen der Glasplatte und der Jodsilberschicht eine mangelhafte war, sodass die Jodsilberschicht mit der Form abgerissen wurde.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Dicken sind in millionstel Millimetern ($\mu\mu$) ausgedrückt.

Tabelle 1.

Art der Schicht	Dicke nach bekannter Methode	Dicke nach der Kolophoniumform	Unterschied
Silber	471,6 $\mu\mu$	449 $\mu\mu$	+ 4,8 %
„	205,4	196,8	+ 4,2
„	320,1	327,4	− 2,3
„	302,4	305	− 0,86
„	180,8	179,8	− 0,55
Jodsilber	831,6	852,0	− 2,4
„	1296,0	1284,4	+ 0,9
„	1224,4	1200	+ 2,0

Nach den obigen Ergebnissen kann man behaupten, dass die neue Methode sich vollständig bewährt hat, da für Schichten, deren Dicke zwischen 180 und 1300 $\mu\mu$ schwankte, die Fehler der Bestimmungen jedesmal innerhalb der allerdings zuweilen erheblichen Beobachtungsfehler fielen.

Diese Ergebnisse liefern auch eine nicht unwillkommene direct experimentelle Bestätigung der Richtigkeit der Annahme, unter welcher man die oben gegebene Formel ableitet, nach welcher die Dicke der Silberschicht von der gemessenen Dicke der Jodsilberschicht berechnet wird. Die drei Ver-

suche mit Jodsilberschichten beziehen sich nämlich auf dieselben Schichten, wie der zweite, dritte und vierte Versuch mit Silberschichten. Wenn man also die Gültigkeit der neuen Methode annimmt, kann man das Verhältnis der Dicke der Silberschicht zu der der daraus entstandenen Jodsilberschicht berechnen und zwar mit folgenden Resultaten: 0,231, 0,255, 0,254. Der Mittelwert dieser Zahlen fällt zufälligerweise genau mit dem mittels der Formel berechneten zusammen, nämlich: $D/d = 0{,}247$.

4. Anwendung auf die Dickenbestimmung dünner Gelatineschichten.

Die nächste Aufgabe war also, die Anwendbarkeit der Methode auf die Dickenbestimmung dünner Gelatineschichten zu untersuchen. Eine dünne Gelatinelösung (ca. 5 g Gelatine in 100 ccm Wasser) wurde durch Leinen filtrirt und auf eine vollständig saubere Glasplatte gegossen. Die letztere wurde so lange auf einer horizontalen Marmorplatte liegen gelassen, bis die Gelatine erstarrt war, und kam danach in einen Exsiccator, bis die Gelatineschicht möglichst trocken war. Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator wurde in der oben beschriebenen Weise eine Form gemacht, und sobald diese abgesprungen war, wurde die Platte vor dem Spectrometer aufgestellt und die Dicke der Schicht gemessen. Die zu diesen Versuchen benutzten Glasplatten waren zwei von der Firma Carl Zeiss gelieferte Flintglasplatten von sehr hohem Brechungsindex. Der Unterschied der Brechungsindices der Gelatine und der Glasplatte war so gross, dass eine genügend starke Reflexion auf der Hinterseite der Gelatineschicht stattfand, um Interferenzstreifen in der Schicht selbst zu erzeugen, von deren Wellenlängen die Dicke der Schicht ermittelt werden konnte. Durch Einschliessen eines Stückchens Gelatine mit Cassiaöl zwischen die Prismen eines Abbe'schen Refractometers habe ich den Brechungsexponent für die D-Linie und die Dispersion der Gelatine gemessen. Unter der Annahme, dass die Dispersionscurve eine gerade Linie ist, wurden die folgenden Resultate ausgerechnet: $n_F = 1{,}5377$, $n_D = 1{,}5305$, $n_C = 1{,}5261$.

Die Ergebnisse dreier Versuche mit Gelatineschichten sind Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2.

Art der Schicht	Dicke nach bekannter Methode	Dicke nach der neuen Methode	Unterschied
Gelatine	3442 $\mu\mu$	2680 $\mu\mu$	+ 22,2 %
„	3068	2584	+ 15,7
„	2215	1871	+ 15,5

Die neue Methode hat also versagt, die wahre Dicke der latineschicht bei gewöhnlicher Temperatur wiederzugeben. lässt sich jedoch vermuten, dass auch in diesem Falle die thode nicht grundsätzlich falsch ist, sondern vielmehr, dass Kolophoniumform die wahre Dicke der *erwärmten* Gelatine-icht reproducirt. Angesichts der Erfahrungen, die Wall-t[1]) mit Gelatineschichten gemacht hat, kann man sich ht vorstellen, wie die oben angedeuteten Unterschiede zu de kommen konnten. Dieser Herr hat nämlich darauf gewiesen, dass Gelatine eine ausserordentlich grosse Em-dlichkeit gegen den Feuchtigkeitsgehalt der Luft besitzt. bekanntlich Gelatine durch Wasser aufquillt, also erheblich er wird, ist die Dicke einer solchen Gelatineschicht von hygroskopischen Zustande der umgebenden Luft abhängig. folgt ferner daraus, dass jedes Kühlerwerden einer er-mten Gelatineschicht in feuchter Luft von einem Dicker-len der Schicht begleitet werden muss. Da die Dicken-immung der Schicht erst dann ausgeführt werden konnte, n sie bis auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Kolo-iumform abgesprungen war, beziehen sich die nach den Methoden gemachten Messungen auf die Gelatineschicht verschiedenen Zuständen, in welchen die Dicke nicht die-e sein konnte. Es fragt sich also nur, ob der Betrag er Dickenänderung ungefähr derselbe ist, wie bei den oben deuteten Unterschieden.

---

1) H. Wallbott, Wied. Ann. 68. p. 471. 1899.

Diese Frage habe ich dadurch zu erledigen versucht, dass ich einen mit einer Glasthür ausgestatteten Thermostaten auf die optische Bank gestellt und eine mit einer Gelatineschicht versehene Glasplatte darin eingeschlossen habe. Die von der Gelatineschicht gegebenen Interferenzstreifen wurden dann beobachtet, während der Thermostat allmählich erwärmt wurde, gerade wie es bei der Herstellung der Formen geschah. Die Interferenzstreifen rückten während der Erwärmung nach Violett zu, woraus auf ein Dünnerwerden der Schicht geschlossen werden musste. Beim Erwärmen für einige Zeit, bis auf ungefähr 80°, wurde die Schicht 13,5 Proc. dünner, ein Betrag, welcher angesichts der Thatsache, dass er von der damaligen Beschaffenheit der umgebenden Luft abhängig war, die in Tab. 2 vorkommenden Unterschiede völlig zu erklären im stande ist. Man dürfte also sagen, dass die Methode noch für Schichten bis zu 2700 $\mu\mu$ gilt.

5. Einfluss der Ausdehnung.

Es dürfte noch gefragt werden, wie die Uebereinstimmung der mit dieser Methode erhaltenen Resultate zu erklären sei angesichts der Thatsache, dass das Kolophonium-Pechgemisch einen erheblich grösseren Ausdehnungscoefficienten besitzt, wie die darunter liegende Schicht. Es geschieht nämlich wegen dieses Unterschiedes der Ausdehnungscoefficienten, dass die Form sich von der Schicht überhaupt losreisst, und man kann sich vorstellen, dass, wenn das Losreissen bei der Temperatur, wo das Gemisch etwas starr wird (z. B. ungefähr 65°), geschieht, wegen der stärkeren Zusammenziehung der Form die wiedergegebenen Messungen sich als zu klein erweisen würden. Die Antwort hierauf ist, dass die Form erst ungefähr bei Zimmertemperatur losreisst, wie aus der Beobachtung der Newton'schen Ringe, die man von der Rückseite aus sehen kann, hervorgeht, und dass das Gemisch in Bezug auf die Molecularkräfte sich bis auf Zimmertemperatur wie eine Flüssigkeit verhält. Wenn also der Unterschied der Ausdehnungscoefficienten berücksichtigt werden soll, würde derselbe sich nur auf ein sehr kleines Temperaturintervall beziehen und kommt gewöhnlich gar nicht in Betracht.

6. Einzelheiten und Schwierigkeiten der Methode.

Um passende Stücke des Kolophonium-Burgunder Pechgemisches zu erhalten, schmilzt man diese beiden Stoffe zusammen und giesst das Gemisch in ein Rohr von ungefähr 1 cm Durchmesser, welches auf einer Glasplatte ruht. Nach dem Abkühlen kann man das Rohr in der Flamme einen Augenblick erwärmen, bis das Gemisch herausfällt. Oder man giesst ein paar Tropfen auf eine Glasplatte, wodurch ein Stück mit glatter, convexer Oberfläche entsteht. Um Luftblasen zu vermeiden, legt man die convexe Seite auf die zu messende Schicht.

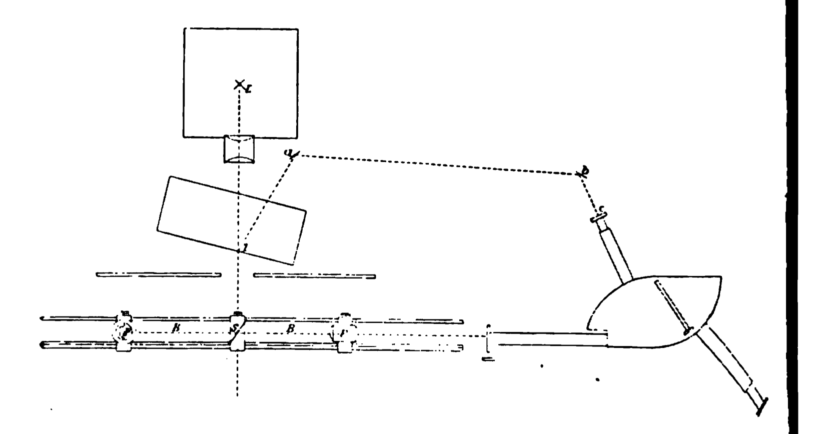
Die zweite Art von Stückchen ist gewöhnlich vorzuziehen, denn beim Abspringen von der Schicht nehmen die anderen leicht eine krumme Form an, indem sie zuerst an dem Rande der Schicht losreissen. Infolge dessen laufen die Interferenzstreifen als gekrümmte Linien durch das Gesichtsfeld des Spectrometers und sind dann schwer zu messen. Aus demselben Grunde entsteht die grösste Schwierigkeit des Verfahrens, auch wenn die dünneren Kolophoniumstücke gebraucht werden; jedoch kann man in diesem Falle, weil diese etwas biegsam sind, die Form so auf die Glasplatte aufpressen und festkitten, dass die Interferenzstreifen ziemlich gerade verlaufen. Das geschieht am zweckmässigsten in der Beleuchtung einer Natriumflamme. Zum Festkitten habe ich Mendelejew's Kitt benutzt. Um diesen herzustellen, schmilzt man 1000 Teile Kolophonium und 250 Teile gelbes Wachs zusammen und setzt langsam unter Umrühren 400 Teile gut getrocknetes Eisenoxyd und 10 Teile Leinöl hinzu.

7. Der Apparat.

Die Einrichtung des Apparates für die Messung der Interferenzstreifen war folgende: Lichtstrahlen von der Bogenlampe *L* (vgl. Figur) gingen, nachdem sie von Condensorlinsen parallel gemacht worden waren, zunächst durch einen grossen Wassertrog *T* und wurden von der Glasplatte *S* teilweise der optischen Bank *BB* entlang reflectirt. Dieser reflectirte Lichtstrahl traf dann bei senkrechter Incidenz die Glasplatte mit der Kolophoniumform *F*, wurde wieder der Bank entlang zurückge-

worfen und schliesslich wurde von der photographischen Linse *P* ein Bild der Kolophoniumform auf dem Spalt des Spectrometers erzeugt.

Das benutzte Steinheil'sche Spectrometer zerlegt das Licht mittels eines Rowland'schen Gitters, das in 14438 Linien pro engl. Zoll geteilt war. Es wurde immer im Spectrum erster Ordnung beobachtet. Das von der Innenseite des Troges *1* reflectirte Licht wurde noch zweimal von den Glasspiegeln *a* und *b* reflectirt und diente dazu, die Ablesungsscala *c* zu beleuchten. Nach den Angaben der Scala wurden die Wellenlängen mittels



einer Calibrirungscurve bestimmt. Ein kleiner Schirm wurde zwischen *b* und *c* derart eingerichtet, dass ein Fingerdruck auf einen Hebelarm genügte, denselben solange aufzuheben, bis die Lage des Fadens im Ocular des Fernrohres auf der Scala abgelesen war.

Die Glasplatte, mit der Form darauf, wurde mittels Federn auf einem verticalen Tischchen befestigt. Dieses war um eine grosse, durchbohrte und horizontal gelegene Axe drehbar. Drei Schrauben im Fussgestelle dieser Einrichtung passten in drei Löcher an dem Tische, worauf sie stand. Letzterer war nach oben und unten und seitwärts mittels Schrauben verstellbar und um eine verticale Axe drehbar. Es war also leicht, die Glasplatte so zu orientiren, dass die Interferenzstreifen parallel zum Spectrometerspalt liefen.

8. **Günstigste Anordnung der Messungen.**

'as die Theorie und die Reihenfolge der Messungen an-
:, ist Folgendes zu bemerken: Wenn d die Dicke der
ıicht zwischen der Glasplatte und der Form bedeutet
Stelle, wo die letztere auf der Schicht gelegen hat, und
Dicke für den Teil der Form, wo das Loch in der
t war, so haben wir $d - d' = t$, die Dicke der Schicht, und

$$d = n\lambda_0 = (n+1)\lambda_1 = (n+2)\lambda_2 = \ldots (n+m)\lambda_m,$$
$$d' = n'\lambda'_0 = (n+1)\lambda'_1 = (n+2)\lambda'_2 = \ldots (n+m)\lambda'_m.$$

λ, λ' etc. die Wellenlängen für die verschiedenen Inter-
treifen sind. Um den angenäherten Wert von n zu be-
n und daraus auf den genauen Wert zu schliessen,
en wir die Messungen von zwei weit voneinander gelegenen
n und finden:

$$n = \frac{m\lambda_m}{\lambda_0 - \lambda_m} \text{ etc.}$$

ehmen wir nun an, dass zwei Streifen von der Ordnung n
bei λ und λ' sehr nahe aneinander liegen und dass
$- a$, dann ist

$$2t = n\lambda_0 - (n-a)\lambda'_0 = n(\lambda_0 - \lambda'_0) + a\lambda'_0.$$

er wichtigste Fehler bei der Bestimmung von t kommt
dass der kleine Abstand $\lambda - \lambda'$ nicht sehr genau ge-
werden kann. Die Messungen sind also am genauesten
wenn $\lambda - \lambda'$ sehr klein oder gleich Null ist. Letzteres
llerdings nie der Fall sein, wenn t sehr klein ist, und
venn t grösser ist kommt es selten vor, dass Streifen
ei Systeme genau aneinander stossen. Man kann indes
llenlänge da, wo $\lambda = \lambda'$ ist, sehr bequem durch graphische
lation bestimmen, indem man für einige Paar Streifen
rschiebung $\lambda - \lambda'$ misst und diese als Function von λ'
llimeterpapier aufträgt.

'enn t so gross ist, dass zwei solche Coincidenzen der
ısysteme im Verlaufe des Spectrums bestimmt werden
, ist es nicht mehr nötig n zu berechnen, denn man
enn zwei benachbarte Coincidenzen bei λ_a und λ_b sind,

$$2t = a\lambda_a = (a+1)\lambda_b$$

$$a = \frac{\lambda_b}{\lambda_a - \lambda_b}.$$

Bei der Messung der Interferenzstreifen muss jede Temperaturänderung der Glasplatte möglichst vermieden werden, denn sonst wandern die Streifen durch das Spectrum und zuverlässige Messungen sind ohne Hülfe der Photographie kaum zu machen. Es ist also notwendig, nur bei ziemlich constanter Zimmertemperatur zu arbeiten und zur Vermeidung von Wärmestrahlung der Bogenlampe den ziemlich grossen, mit Wasser gefüllten, planparallelen Glastrog T zwischen die Bogenlampe und den Glasspiegel S zu setzen. In jedem Falle sollte man den Messungen eine solche Reihenfolge geben, dass der Einfluss eines Wanderns der Streifen durch Temperaturänderungen soviel wie möglich eliminirt wird.

Zum Schluss möchte ich Hrn. Prof. Wiener für die wertvollen Ratschläge, die er mir im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gegeben hat, meinen besten Dank aussprechen.

Leipzig, Physikal. Institut d. Universität, im Juli 1900.

(Eingegangen 26. Juli 1900.)

5. *Elektrische Wirkungen einer partiellen Erhitzung eines durchströmten Gases*[1]; *von J. Stark.*

I. Einleitung.

1. Bei metallischen und elektrolytischen Leitern bringt eine Aenderung der Temperatur nur eine Wirkung in elektrischer Beziehung hervor, sie ändert die specifische Leitfähigkeit; der Temperaturcoefficient bestimmt die Grösse dieser Aenderung.

Viel verwickelter ist der Einfluss der Temperatur auf das elektrische Verhalten der Gase; er kann auch solange nicht erschöpfend noch eindeutig klargestellt werden, als nicht mehr Licht über den elektrischen Ausgleich in Gasen verbreitet ist. Indes kann zur Aufhellung des Dunkels, das noch über dem elektrischen Verhalten der Gase liegt, eine Untersuchung jenes Einflusses einen Beitrag liefern. Doch muss bei der Verwickeltheit der Erscheinungen eine solche Untersuchung vorsichtig und nach bestimmten Gesichtspunkten geführt werden. Da diese noch nirgends vollzählig und eingehend besprochen wurden, so möge es gestattet sein, sie hier ausführlicher, als eigentlich dem Rahmen dieser Arbeit entspricht, zu behandeln.

Bei dem experimentellen Studium des Einflusses der Temperatur auf das elektrische Verhalten von Gasen hat man zunächst die Dichte derselben zu berücksichtigen. Es sind in dieser Hinsicht hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens kann das Volumen und damit die Dichte des Gases constant gehalten werden. Zweitens kann der Druck des Gases constant bleiben, dann aber nimmt seine Dichte mit zunehmender Temperatur ab. In diesem Fall wird das elektrische Verhalten bei Steigerung der Temperatur nicht bloss von der Aenderung des thermischen Zustandes, sondern auch von der Verminderung der Dichte des Gases beeinflusst.

1) Die hier mitgeteilten Versuche wurden im Wintersemester 899/1900 im physikalischen Institut der Münchener Universität angestellt.

Was das elektrische Verhalten eines Gases selbst b
so kann eine Untersuchung des Temperatureinflusses
Richtungen einschlagen. Erstens kann untersucht werd
nicht zwischen einem Gas bei Erhöhung seiner Temp
und einem Leiter eine Potentialdifferenz auftritt; dies s
in der That der Fall zu sein.[1]) Zweitens kann das Ver
erhitzter Gase gegen äussere elektromotorische Kräfte
sucht werden; und in dieser Beziehung kann man wiede
Wege einschlagen. Einmal kann beim Eintritt der Tempe
erhöhung der elektrische Ausgleich im Gase noch nicht
haben, sondern erst durch jene ausgelöst werden; sodann
man, wenn das Gas bereits von einem elektrischen S
durchflossen ist, seine Temperatur steigern.

Was den ersten Fall betrifft, so hat man zu bea
dass die Gase bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie
einer sie modificirenden Strahlung ausgesetzt sind, elekt
Ladungen von niedriger Spannung so gut wie isolire
erst, wenn die elektrischen Kräfte eine gewisse Grösse
schreiten, von einer Entladung durchbrochen werden.
gemäss hat man zunächst zu untersuchen, wie sich m
Temperatur die Spannung ändert, die gerade zur Entl
ausreicht. Für den Fall, dass die Dichte, also das Vo
constant bleibt, zeigt der Versuch, dass durch eine Tempe
erhöhung die dielektrische Festigkeit und damit die En
spannung herabgesetzt wird.[2]) Diese wird bei wachs
Temperatur immer kleiner und bei Hellrotglut in verdü
Gasen beliebig klein; bei einer Temperatur über 1600
mag in einem verdünnten Gas, wie in einem metallische
elektrolytischen Leiter, eine beliebig kleine elektromoto
Kraft einen Strom zu unterhalten.[3]) Bei Vorhandensein
solchen thermischen Zustandes kann man dann nach
Temperaturcoefficienten des Gases bei constantem Druc
constantem Volumen fragen.

Wie die Entladespannung in einem verdünnten Ga
constantem Druck, also bei variabler Dichte, durch

---

1) Vgl. Literatur J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 919. 1899.
2) l. c. p. 928.
3) l. c. p. 942.

Temperaturerhöhung verändert wird, ist noch nicht untersucht worden; für Luft von atmosphärischem Druck hat A. Overbeck[1]) bei Erhöhung der Temperatur eine Herabsetzung der Entladespannung nachgewiesen.

Was den zweiten Fall betrifft, dass nämlich die Temperatur eines Gases bei bereits vorhandenem elektrischen Strom gesteigert wird, so kann man hier wieder in zwei Richtungen vorgehen. Die Untersuchung kann sich erstens darauf erstrecken, dass das durchströmte Gas in seiner ganzen Ausdehnung eine Temperaturerhöhung erfährt, zweitens darauf, dass nur einzelne Partien des durchströmten Gases erhitzt werden.

Durch die Erhitzung der ganzen Entladebahn in einem Gase werden alle einzelnen Teile des Entladestromes beeinflusst, und die Summe dieser Einzelwirkungen kann dessen Gesamtcharakter verändern. Man kann mit Sicherheit voraussagen, dass bei Erhitzung bis über 1600° ein Gasstrom den Charakter eines stetigen Stromes durch einen Leiter annimmt; diesem Zustande wird er sich mit steigender Temperatur langsam nähern. Die Temperaturerhöhung kann hierbei in dreierlei Art wirken, sie kann den physikalisch-chemischen Zustand des Gases verändern und eventuell seine Dichte verringern, sie wird aber ausserdem durch ihren Einfluss auf die Diffusion im Gas den elektrischen Ausgleich modificiren. G. C. Schmidt[2]) hat bei constantem Druck und bei constantem Volumen Entladeröhren bis etwas über 300° erhitzt und gefunden, dass bei dieser Temperatur die Entladung in seinen allerdings kurzen Röhren auf der ganzen Strecke zwischen der Anode und der Kathode einen dunklen Raum besass, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur eine ungeschichtete oder geschichtete positive Lichtsäule gezeigt hatte. Eine dunkle Entladung bei sehr starker Erhitzung des Gases hat auch schon W. Hittorf[3]) beobachtet.

Die vorliegende Untersuchung soll sich in der zweiten der oben bezeichneten Richtungen bewegen, sie soll den Einfluss einer partiellen Erhitzung auf das elektrische Verhalten eines durchströmten verdünnten Gases behandeln. Es ist hierüber

1) A. Overbeck, Wied. Ann. **60.** p. 193. 1897.
2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **1.** p. 625. 1900.
3) W. Hittorf, Wied. Ann. **21.** p. 112. 1884.

bis jetzt lediglich die Thatsache bekannt, dass ein verdünntes Gas in der Nähe eines weissglühenden Körpers elektrisch nicht mehr zum Leuchten angeregt wird.[1]) Hier nun soll untersucht werden, wie durch die Erhitzung einer einzelnen Partie eines durchströmten Gases das dort herrschende Spannungsgefälle und die Stärke des Stromes geändert werden. Diese Untersuchung ist einmal zu einem tieferen Verständnis des Einflusses der Erhitzung auf das elektrische Leuchten wünschenswert; sodann darf man erwarten, dass sie uns vielleicht mit einer neuen Seite der Gasentladung bekannt macht.

2. Eine cylindrische Säule eines verdünnten Gases sei von einem stetigen Strome durchflossen; an gewissen Stellen sollen Kohlenfäden, die galvanisch erhitzt werden können, in die Gassäule tauchen. Unsere Aufgabe besteht dann darin, die Aenderung der mit Sonden zu messenden Spannungsdifferenz e zwischen zwei den Heizkörper einschliessenden Querschnitten und die Aenderung der Stromstärke i zu bestimmen, die eintreten, wenn durch den Heizkörper das Gas an der betreffenden Stelle durch den Kohlenfaden erhitzt wird.

Es sei E die gesamte äussere elektromotorische Kraft, R der ausserhalb der Röhre liegende gesamte Widerstand, $e_1, e_2 \ldots e_t \ldots e_n$ seien die Spannungsdifferenzen zwischen aufeinander folgenden Querschnitten der Röhre von der Anode bis zur Kathode; unter den e sei e_t die Spannungsdifferenz zwischen den Sonden an den Enden des Heizgebietes.

Für den stationären Zustand kann man dann setzen:

$$i = \frac{E - (e_1 + e_2 \ldots + e_t \ldots + e_n)}{R}.$$

Wird nun im Heizgebiet die Temperatur geändert und damit der Zustand des dortigen Gases, so ist zu erwarten, dass sich dann dort der Spannungsabfall ändert und infolge dessen auch die Stromstärke.

Wir können nun in erster Annäherung annehmen, dass jene Aenderung sich nicht auf die übrigen, nicht erhitzten Teile der Röhre erstreckt. Es ist dann:

$$d\,i = -\frac{1}{R}\,d\,e_t.$$

1) Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 1. p. 424. 1900; Physik. Zeitschr. 1. p. 358. 1900.

.us dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die Aenderung der tromstärke und diejenige des Spannungsabfalles im Heizgebiet nmer entgegengesetztes Vorzeichen haben. Diese Beziehung abe ich auch in allen meinen Messungen bestätigt gefunden.

II. Versuchsanordnung.

1. Als Entladeröhren wurden cylindrische Glasröhren ver'endet. Es sollen hier nur Messungen mit den im Folgenden eschriebenen drei Röhren mitgeteilt werden. Eine Röhre Röhre I) war 30 cm lang und besass eine Lichtweite von 2,5 cm. hre scheibenförmigen Aluminiumelektroden waren 23,5 cm oneinander entfernt; ihre Zuleitungsstifte waren in Glasöhrchen befestigt und mit Siegellack eingekittet, sodass sie erschoben werden konnten. Der einen Elektrode näher als er anderen war durch ein Ansatzröhrchen ein Kohlenfaden ı die Röhre eingeführt und zwar so, dass die Fadenebene enkrecht zur Röhrenaxe stand. In einer Entfernung von je mm vom Kohlenfaden tauchten ausserdem als Sonden dünne .luminiumdrähte in die Röhre; diese staken bis auf 10 mm ı eng anliegenden Glasröhrchen und waren in Ansatzröhrchen estgekittet.

Eine andere Röhre (Röhre II) war gerade so wie die eben eschriebene hergerichtet. Der maximale Abstand der Elek:oden betrug bei ihr 24 cm; ihre Lichtweite war 3,9 cm; die ntfernung der Sonden voneinander betrug 2,4 cm.

Die im Folgenden mit III bezeichnete Röhre war 24 cm ing, 3 cm weit. Als Elektroden dienten in ihr dicke Aluiniumstifte, die bis auf 8 mm in eng anliegenden Glasröhrchen aken. Senkrecht zur Axe der Röhre waren in diese durch nsatzröhren drei Kohlenfäden eingeführt. Die Ebene des sten war von der nächsten Elektrode 1,5, die des zweiten 47, ie des dritten 117 mm entfernt.

Als verdünntes Gas wurde trockene Luft verwendet. Zum vacuiren diente eine Töpler-Pumpe mit grossem Gefäss. amit der Druck constant war, wurden die Röhren während ır Messungen mit dem Evacuationsgefäss in Verbindung gessen. Da das Aussehen einer Entladung nicht bloss durch n Druck des Gases, sondern auch durch die Dimensionen ır Entladeröhre bedingt wird und da die Angabe, ob Schich-

tung oder Nichtschichtung zur Wiederholung der hier mitgeteilten Versuche genügt, so hielt ich es nicht für notwendig, genaue Druckmessungen anzustellen.

2. Als Heizkörper dienten die in die Röhren eingeführten Kohlenfäden. Es waren Kohlenbügel von 6—12 mm Breite und 32—44 mm Länge. Sie waren zum Teil für eine normale Klemmspannung von 45, zum Teil für eine von 85 Volt bestimmt. Doch sind die Fäden von niedriger Spannung für den angestrebten Zweck mehr zu empfehlen, da sie eine grössere Ueberspannung vertragen, als hochvoltige Fäden.

Als Uebelstand muss es bezeichnet werden, dass einmal das Gas im Heizgebiet nicht überall die gleiche Temperatur hat und die Ausdehnung des Heizgebietes unbestimmt und variabel ist und dass ausserdem genaue Temperaturangaben über die Temperatur der heizenden Kohlenfäden schwer zu machen sind. Um wenigstens eine rohe und angenäherte Angabe dieser Temperaturen zu erhalten, kann man sich in folgender Weise behelfen.

Nach den Messungen von L. A. Ferguson und D. A. Ceuter[1] ist die mittlere Lichtintensität einer Glühlampe bei Variation der Klemmspannung sehr nahe der sechsten Potenz von dieser proportional. Nimmt man nun auf Grund der Messungen von O. Lummer und E. Pringsheim[2]) an, dass die mittlere Lichtintensität eines Kohlenfadens dem W. Wien'schen Gesetz folgt, also der fünften Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, so kann für einen Kohlenfaden $T = C V^{6/5}$ gesetzt werden, wo T die absolute Temperatur, V die Klemmspannung, C eine Constante bedeutet. C kann berechnet werden, wenn für einen Wert der Klemmspannung der zugehörige Wert der absoluten Temperatur bekannt ist. Diese ist aber für normale Spannung (3,5 Watt Verbrauch für die Normalkerze) nach den Messungen von O. Lummer und E. Pringsheim[3]) und P. Janet[4]) angenähert 1875°. In dieser Weise sind die in

---

1) L. A. Ferguson und D. A. Ceuter, Elektrotechn. Zeitschr. 13. p. 89—90. 1892.

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 23, 215. 1899.

3) l. c. p. 235.

4) P. Janet, Compt. rend. 126. p. 734. 1898.

folgenden angegebenen Temperaturen der Kohlenfäden berechnet worden.

3. Der Kreis des durch die Entladeröhren gehenden Stromes war folgender: Hochspannungsbatterie, Widerstand, Milliampèremeter, Telephon, Commutator, Entladeröhre, Commutator, Hochspannungsbatterie.

Das Milliampèremeter war ein Spuleninstrument mit 50 Scalenteilen; 1 Teilstrich gab 0,076 Milliampère an. Die Empfindlichkeit des Ampèremeters konnte mit Hülfe eines parallel geschalteten Rheostaten verringert werden.

Die Aenderung der Stromstärke infolge der partiellen Erhitzung konnte an dem Milliampèremeter abgelesen werden. Die Spannungsdifferenz, die zwischen den zwei Sonden an den Endflächen des Heizgebietes herrschte, wurde nach folgender zuerst von W. Hittorf[1]) angewendeten Methode bestimmt. Die Sonden, ein Condensator von 0,132 Mikrofarad und ein ballistisches Galvanometer mit ziemlich starker Dämpfung wurden durch eine Wippe in geeigneter Weise so verbunden, dass der Condensator erst auf die Spannungsdifferenz der Sonden geladen und dann durch das Galvanometer entladen werden konnte. 1 Scalenteil Ausschlag entsprach 0,166 Volt Spannungsdifferenz.

Es scheint, als ob die Anwendung dieser Methode nur, wenn der Gasstrom wirklich stetig ist, zulässig sei, da bei unstetigem Strom die Ladung des Condensators variabel sein wird. In der That, wenn das Telephon tönt und damit einen unstetigen Strom anzeigt, ergeben aufeinander folgende ballistische Messungen der Ladung des Condensators verschiedene Werte. Wenn jedoch das Telephon schweigt, so nimmt in der Regel der Condensator eine constante Ladung an. Dass dann der Strom stetig sei, kann aus dieser Erscheinung nicht mit Sicherheit gefolgert werden; es ist nämlich möglich, dass bei einer sehr kurzen Pulsationsperiode des Stromes der Condensator nicht mehr der Pulsation des Potentials folgt, sondern dauernd eine Ladung etwa proportional der mittleren Spannungsdifferenz zwischen den Sonden annimmt. Aber wie dem auch in Wirklichkeit sei, auf jeden Fall kann bei Constanz der

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 712. 1883.

Ladung des Condensators diese als ein angenähertes Maass jener Spannungsdifferenz genommen werden.

Die Messungen der Spannungsdifferenz zwischen den Sonden wurden nur dann als brauchbar behalten, wenn die Ladung des Condensators sich constant zeigte, wenn sich also dieser nicht mehr in schnellem Wechsel lud und entlud. Auch aus einem anderen Grunde konnte nur dieser Fall in Betracht kommen. Wenn nämlich ein Leiter, der in ein Gas taucht, keine constante Ladung annimmt, sondern sich abwechselnd lädt und entlädt, so spielt er die Rolle einer (secundären) Elektrode; die secundären Entladungen an ihm können dann das Spannungsgefälle beeinflussen.

Zu bemerken ist noch, dass alle Teile der Versuchsanordnung durch Hartgummi oder Paraffin gut isolirt waren.

III. Beobachtungen.

1. *Erhitzung im positiven ungeschichteten Licht.* — Die nachstehenden Tabellen beziehen sich auf den Fall, dass der Heizkörper im positiven, ungeschichteten Licht sich befindet. T bedeutet die absolute Temperatur des heizenden Kohlenfadens, i die Stärke des durch die Entladeröhren gehenden Stromes, ausgedrückt in Milliampère, e die Spannungsdifferenz zwischen den Sonden, also zwischen Endflächen des Heizgebietes. Die Tab. I bezieht sich auf die Röhre I, die Tab. II auf die Röhre II. Erinnert sei, dass bei 1875° die Kohlenfäden die normale Hellrotglut zeigen. 288° war die Zimmertemperatur.

Tabelle I.

T	i	$i - i_0$	e	$e_0 - e$
288	30,52	—	34,66	—
1485	30,52	0	27,50	7,16
1590	31,34	0,82	24,66	10,00
1720	32,15	1,63	20,00	14,66
1875	34,59	2,07	16,00	18,66
2060	36,23	5,71	14,66	20,00
2170	36,63	6,11	14,00	20,66

Tabelle II.

T	i	$i - i_0$	e	$e_0 - e$
288	27,68	—	55,66	—
1665	28,08	0,40	55,00	5,66
1800	28,08	0,40	45,00	10,66
1930	29,30	1,62	32,00	23,66
2090	32,56	4,88	28,00	27,66
2200	33,45	5,77	28,00	27,66

Aus den zwei Tabellen geht hervor, dass *eine Temperaturerhöhung im positiven, ungeschichteten Licht die Stromstärke er-*

ſht, das Spannungsgefälle erniedrigt, und zwar nimmt diese Virkung mit wachsender Temperatur erst langsam zu, dann :hnell (bei Hellrotglut), dann wieder langsam.

Man kann nun fragen, wie sich im Heizgebiet die Spanungsdifferenz bei variabler Stromstärke ändert. Bei metalli:hen und elektrolytischen Leitern nimmt die Spannungsdiffenz bei constanter Temperatur proportional der Stromstärke zu. ei Gasen kann die Spannungsdifferenz zwischen zwei Quer:hnitten im positiven ungeschichteten Licht nach A. Herz[1] nd C. A. Mebius[2] dargestellt werden durch die Formel $= a + \alpha i$, wo a und α Constanten bedeuten.

Die vier nachstehenden Tabellen beziehen sich auf die Röhre I. Sie zeigen bei verschiedenen Temperaturen die Aendeıng der Spannungsdifferenz im Heizgebiet bei Aenderung der tromstärke.

Tabelle III.

$T = 288°$.

i	e
26,45	27,17
28,50	26,66
31,34	26,17
34,59	25,33
38,66	24,33
$a = 34$	$\alpha = -0,24$

Tabelle IV.

$T = 1740°$.

i	e
28,90	18,33
32,56	18,17
35,41	18,00
37,85	17,66
41,11	17,33
$19 < a < 23$	$-0,13 < \alpha < -0,01$

Tabelle V.

$T = 1900°$.

i	e
27,27	15,00
30,52	15,17
33,78	15,00
36,63	15,17
41,92	15,00
$a = 15$	$\alpha = 0$

Tabelle VI.

$T = 2170°$.

i	e
18,31	7,50
21,57	7,83
24,83	8,17
28,08	8,66
32,15	9,00
$a = 5,3$	$\alpha = 0,12$

Trägt man die in den vorstehenden Tabellen enthaltenen ahlen in ein Coordinatensystem ein, und zwar i als Abscissen,

1) A. Herz, Wied. Ann. **54**. p. 250. 1895.
2) C. A. Mebius, Wied. Ann. **54**. p. 537. 1895.

e als Ordinaten, so ergeben die Tabellen III, V, VI Gerade mit der Gleichung $e = a + \alpha i$. Wird die Temperatur im positiven Licht nicht erhöht (Tab. III), so ist α wie bei Herz und Mebius (l. c.) negativ. Bei mässiger Temperaturerhöhung (Tab. IV) ist e nicht mehr eine lineare Function von i; die entsprechende Curve neigt sich indes bei wachsender Stromstärke der Abscissenaxe zu. Wird der Kohlenfaden auf Hellrotglut ($T = 1900^0$) erhitzt, so ist e constant, unabhängig von der Stromstärke. Bei noch stärkerer Erhitzung wächst die Spannungsdifferenz mit zunehmender Stromstärke. *Mit wachsender Temperatur nähert sich also das Verhalten eines verdünnten Gases im positiven, ungeschichteten Licht, was den Differentialquotienten $\partial e / \partial i$ betrifft, langsam den Leitern erster und zweiter Klasse*; a wird immer kleiner und α geht von negativen Werten durch Null hindurch zu positiven über.

2. *Erhitzung in der negativen Glimmschicht.* — Auch in der negativen Glimmschicht bringt eine starke wie schwache Erhitzung eine Erhöhung der Stromstärke und eine Erniedrigung des Spannungsgefälles hervor. Obwohl diese Wirkung fast immer sicher festzustellen ist, so ist sie doch in der Regel so klein, dass die Aenderungen der Stromstärke und der Spannungsdifferenz nicht immer genau gemessen werden können.

Die Tab. VII bezieht sich auf die Röhre II, die Tab. VIII auf III. Das positive Licht war in beiden Fällen geschichtet. Der Kohlenfaden war 2—4 cm vom Anfang der negativen Glimmschicht entfernt.

Tabelle VII.

$T = 288^0$		$T = 2090^0$	
i	e	i	e
24,01	2,50	24,81	1,22
28,49	2,33	29,30	1,23
34,59	2,33	35,41	1,24
40,70	2,17	41,51	1,25
48,84	2,00	49,64	1,25

Tabelle VIII.

T	i	$i - i_0$
288	3,95	—
1200	3,97	0,02
1670	3,99	0,04
1875	4,00	0,05
2030	4,03	0,08
2290	4,05	0,10

Wie im positiven Licht, so *nimmt nach den vorstehenden Tabellen auch in der negativen Glimmschicht mit wachsender Temperatur das Gefälle ab, die Stromstärke zu.* Und während

bei niedriger Temperatur das Gefälle mit steigender Stromstärke abnimmt, so nimmt es auch hier bei sehr starker Erhitzung langsam mit wachsender Stromstärke zu. Mit steigender Temperatur scheint die bezeichnete Wirkung ebenfalls erst langsam, dann schneller, dann wieder langsam grösser zu werden.

3. *Erhitzung im dunklen Trennungsraume.* — Bei Messungen im dunklen Trennungsraume hat man darauf zu achten, dass das Heizgebiet nicht in positives oder negatives Glimmlicht hineinreiche; sonst wird auch dessen elektrisches Verhalten beeinflusst, und die Wirkung der Erhitzung auf den dunklen Trennungsraum kann dadurch verdeckt werden.

Bei partieller Erhitzung des dunklen Trennungsraumes zeigt sich nun das merkwürdige Resultat, dass *die Stromstärke mit steigender Temperatur erst langsam abnimmt und ein Minimum erreicht, dann wieder wächst, bei beginnender Weissglut ihre ursprüngliche Höhe erreicht und dann darüber hinaus stark ansteigt. Entsprechend wird durch die Erhitzung das Gefälle erhöht und erst bei sehr hoher Temperatur erniedrigt.*

Zum Belege der vorstehenden Sätze seien die folgenden Tabellen mitgeteilt. Die Tab. X und XI beziehen sich auf die Röhre II, Tab. IX auf III. Das positive Licht war in allen Fällen geschichtet. Der heizende Kohlenfaden war von der ersten leuchtenden Schicht etwa 2 cm entfernt.

Tabelle IX.

T	i	$i - i_0$	T	i	$i - i_0$
288	3,50	—	1590	3,44	−0,06
1070	3,43	−0,07	1930	3,55	+0,05
1380	3,41	−0,09	2510	3,73	+0,23

Tabelle X.

$T = 288°$		$T = 1430°$	
i	e	i	e
19,54	2,83	19,13	3,33
21,57	3,00	21,15	3,33
23,61	3,17	23,20	3,50
25,23	3,33	25,23	3,66
29,71	3,66	29,71	4,00

Tabelle XI.

$T = 288°$		$T = 2060°$	
i	e	i	e
18,72	2,17	19,94	2,00
21,57	2,25	22,38	2,08
24,42	2,33	24,83	2,17
27,29	2,50	27,68	2,33

Ausser dem bereits Gesagten ist aus den vorstehenden Tabellen noch zu ersehen, dass *das Spannungsgefälle im dunklen Trennungsraume bei hoher wie bei niedriger Temperatur mit wachsender Stromstärke zunimmt.* Das Resultat, dass das Gefälle im dunklen Raume auch bei gewöhnlicher Temperatur mit der Stromstärke zunimmt, scheint mit Messungen von W. P. Graham [1]) nicht ganz im Einklang zu stehen. Dieser fand nämlich, dass das Gefälle im dunklen Raume bei hohen Drucken mit der Stromstärke zunimmt, bei niedrigen abnimmt. Doch glaube ich, in dieser Beobachtung Graham's gerade eine Bestätigung meiner eigenen Resultate sehen zu können. Bei der Beurteilung der hierher gehörigen Messungen Graham's ist nämlich wohl zu beachten, dass Graham das Gefälle im dunklen Raume sowohl bei hohen wie bei niedrigen Drucken mit denselben Sondenpaaren bestimmte. Bei Verringerung des Druckes dehnen sich aber alle Schichten aus; der dunkle Raume rückt allmählich von dem Sondenpaar, an dem gemessen wird, hinweg und an seine Stelle tritt die negative Glimmschicht. Während darum Graham bei höheren Drucken in der That im dunklen Trennungsraume das Gefälle bei Variation der Stromstärke maass, bestimmte er es bei niedrigeren Drucken wohl im Ende der negativen Glimmschicht. Und war das wirklich der Fall, so hat auch er bereits gefunden, dass das Gefälle in der negativen Glimmschicht mit wachsender Stromstärke abnimmt, im Trennungsraume zunimmt.

4. *Erhitzung im dunklen Kathodenraume.* — Bei Erhitzung des dunklen Kathodenraumes konnten als Kathoden nicht mehr Scheiben verwendet werden, da diese den Heizkörper bei niedriger Temperatur an sich zogen. Um diese störende Wirkung zu vermindern, wurden dicke Aluminiumstifte als Elektroden verwendet und so gestellt, dass ihre Verlängerung die Mitte der Ebene des benachbarten Glühfadens traf Röhre III.

Die gewählte Versuchsanordnung gestattete hier nicht mehr, das Spannungsgefälle im Heizgebiet zu messen; ich beschränkte mich deshalb darauf, die Aenderung der Stromstärke bei der Erhitzung zu beobachten. Von meinen Messungen seien nur folgende mitgeteilt. Bei denjenigen der

1) W. P. Graham, Wied. Ann. **64.** p. 53—64. 1898.

Tab. XII war das positive Licht ungeschichtet; die Ebene des heizenden Fadens schnitt gerade durch das Ende des dunklen Kathodenraumes. Bei Tab. XIII war die positive Lichtsäule geschichtet, der dunkle Raum 4 mm dick und durch die Glühfadenebene gerade halbirt. Die Kathode war bei sämtlichen Messungen ganz mit Glimmlicht bedeckt.

Tabelle XII.

T	i	$i - i_0$
288	5,85	—
1520	5,62	−0,23
1875	5,51	−0,34
2240	5,55	−0,30
2330	5,62	−0,23
2520	5,89	+0,04

Tabelle XIII.

T	i	$i - i_0$
288	3,95	—
1305	3,65	−0,30
1565	3,48	−0,47
1965	3,53	−0,42
2100	3,75	−0,20
2385	4,26	+0,31

Aus den zwei vorstehenden Tabellen ist zu ersehen, dass bei Erhitzung des dunklen Kathodenraumes die Stromstärke mit steigender Temperatur erst erniedrigt wird, bei Weissglut zu ihrer früheren Grösse ansteigt und bei intensiver Weissglut, wenn die Kohle bereits zu verdampfen beginnt, darüber hinauswächst. Die Beobachtungen jenseits der Hellrotglut möchte ich indessen als unsicher ausser Acht lassen, da bei ihnen ausser dem dunklen Kathodenraume auch die benachbarten Partien des Glimmlichtes stark erhitzt wurden, sodass es unsicher ist, woher die Veränderung der Stromstärke rührt.

Wie eingangs dargelegt wurde, entspricht einer Verkleinerung der Stromstärke infolge partieller Erhitzung eine Erhöhung des Gefälles an der erhitzten Stelle. Dies vorausgesetzt und die vorstehende Beschränkung eingeführt, kann man auf Grund der obigen Tabellen folgenden Satz aussprechen: *Das Spannungsgefälle nimmt im dunklen Kathodenraume bei zunehmender Temperatur bis zur Erhitzung auf Hellrotglut zu, die Stromstärke nimmt dementsprechend ab;* diese Wirkung wächst erst mit zunehmender Temperatur und wird dann wieder kleiner.

Es sei daran erinnert[1]), dass das Kathodengefälle, wenn die Kathode ganz mit Glimmlicht bedeckt ist, mit zunehmen-

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 20. p. 743. 1883.

der Stromstärke wächst. Aus dieser Thatsache möchte ich folgern, dass das Gefälle im dunklen Kathodenraume mit wachsender Stromstärke zunimmt, und zwar sowohl bei niedrigen, wie bei den hier ins Auge gefassten höheren Temperaturen.

5. *Erhitzung im geschichteten, positiven Licht.* — Wie aus den bis jetzt mitgeteilten Messungen zu ersehen ist, verhalten sich die leuchtenden und die dunklen Räume gegenüber einer partiellen Erhitzung verschieden. Befindet sich nun der Heizkörper in den Schichten des positiven Lichtes, so wird seine Wirkung verschieden sein, je nachdem er in einem dunklen oder leuchtenden Raume liegt. Da indes hier die dunklen und leuchtenden Schichten nahe beisammen sind, wird besonders durch eine starke Erhitzung eines Raumes auch der unmittelbar benachbarte in Mitleidenschaft gezogen, und man kann dann nur eine Summe aus zwei entgegengesetzten Wirkungen, von denen diejenige auf den leuchtenden Raum in der Regel die grössere ist, beobachten, was die Messungen unsicher macht. Aber ich habe öfter die Gelegenheit gehabt, festzustellen, dass *eine Erhitzung in einer dunklen positiven Schicht die Stromstärke erniedrigt, während Erhitzung einer leuchtenden Schicht sie erhöht.*

Von den nachstehenden Tabellen bezieht sich Tab. XIV auf die Röhre III, Tab. XV auf I. Bei jener lag der Kohlenfaden in einer dunklen Schicht in der Nähe der Anode, bei dieser in einer leuchtenden Schicht. In dieser nimmt das Gefälle mit wachsender Stromstärke ab; in den dunklen Schichten konnte ich in dieser Hinsicht leider keine sichere Messungen anstellen, aber ich vermute, dass in ihnen das Gefälle bei zunehmender Stromstärke wächst.

Tabelle XIV.

T	i	$i - i_0$
288	4,10	—
1230	4,07	−0,03
1435	4,08	−0,02
1650	4,10	0
1875	4,18	+0,08
2100	4,33	+0,23

Tabelle XV.

$T = 288^0$		$T = 1700^0$	
i	e	i	e
8,88	7,00	9,05	3,17
10,96	6,50	11,31	3,33
12,70	5,66	13,05	3,00
13,92	5,17	14,62	3,17
14,96	4,50	15,49	2,83
16,53	4,17	16,88	2,83

6. *Erhitzung der Elektroden.* — Obwohl ich über die Aenderung des Gefälles an den Elektroden bei deren Erhitzung keine abschliessenden Versuche angestellt habe, will ich gleichwohl einige Messungen hierüber mitteilen, da diese eine Unterstützung einiger vorausgehender Resultate zu enthalten scheinen. Die dahin zielenden Beobachtungen wurden mit einer Röhre erhalten, die als Elektroden zwei der oben beschriebenen Kohlenfäden (45 Volt normale Klemmspannung) in axialer Stellung besass. Bei den Versuchen war der Strom für das Telephon ebenfalls stetig; die Elektroden waren ganz mit Glimmlicht bedeckt. Es zeigt sich nun, dass Erhitzung der Anode bis zur Hellrotglut, entsprechend der Erhitzung in einem leuchtenden Raume, die Stromstärke vergrössert, wenn die Anode dicht mit Glimmlicht bedeckt ist; liegt dagegen in ihrer unmittelbaren Nähe eine dnnkle positive Schicht, so wird die Stromstärke bei Erhitzung bis auf Hellrotglut etwas verkleinert. Entsprechend der Wirkung einer Temperaturerhöhung im dunklen Kathodenraume, bewirkt eine Erhitzung der Kathode eine Verringerung der Stromstärke; erst wenn die Kathode auf Weissglut erhitzt wird, wird dadurch die Stromstärke erhöht. Doch kann diese Erhöhung auch durch eine Entwickelung von Kohlendampf bedingt sein.

Tab. XVI bezieht sich auf die Erhitzung der Anode, Tab. XVII auf Erhitzung der Kathode. Das positive Licht war bei diesen Messungen geschichtet.

Tabelle XVI.

T	i	$i - i_0$
288	4,10	—
1390	4,30	0,20
1650	4,12	0,32
1935	4,46	0,36
2200	4,60	0,50
2300	5,10	1,00

Tabelle XVII.

T	i	$i - i_0$
288	4,20	—
1200	3,92	−0,28
1390	3,80	−0,40
1630	3,85	−0,35
1875	5,20	+1,00
2390	8,85	+4,65

7. *Schichtenwanderung bei partieller Erhitzung.* — In einer früheren Arbeit [1]) habe ich bereits über eine Verschiebung der

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 1. p. 426. 1900.

Schichten gegen einen Heizkörper eine kurze Bemerkung gemacht. Gelegentlich der hier mitgeteilten Messungen habe ich diese Erscheinung sehr oft beobachten und ihr Auftreten mit der Aenderung der Stromstärke bei partieller Erhitzung vergleichen können. Ich stellte über sie keine genauen Messungen an; sie kehrte jedoch mit solcher Sicherheit und Regelmässigkeit wieder, dass sie mir wert erscheint, hier genauer beschrieben zu werden.

Auch von K. Wesendonck[1]) ist bereits, allerdings unter Anwendung der unstetigen Entladungen eines Inductoriums, eine Verschiebung und Deformation der Schichten durch einen erhitzten Körper beobachtet worden.

Es ist bekannt, dass bei Steigerung der Stromstärke, wenn die ganze Kathode mit Glimmlicht bedeckt ist, die negative Glimmschicht und der dunkle Trennungsraum an Ausdehnung gewinnen und vor ihnen die geschichtete oder ungeschichtete positive Lichtsäule nach der Anode zurückweicht. Diese Erscheinung bez. ihre Umkehrung ist, obzwar nicht besonders ausgeprägt, auch bei Aenderung der Stromstärke infolge partieller Erhitzung zu beobachten; daneben aber zeigt sich in diesem Falle eine andere, viel weitere Wanderung der Schichten. Diese besteht in Folgendem.

Wenn der Heizkörper erglüht, so bleiben die zwischen ihm und der Kathode liegenden dunklen und leuchtenden Räume so gut wie fest liegen; diejenigen dagegen, welche zwischen ihm und der Anode liegen, verschieben sich, und zwar rücken sie an ihn näher heran, dringen also aus der Anode heraus, wenn die partielle Erhitzung die Stromstärke erniedrigt, und weichen von ihm nach der Anode zurück, wenn die Stromstärke erhöht wird. Dabei ändern sie, wie es scheint, ihre Lage untereinander nicht, wohl aber verkürzt oder verlängert sich anscheinend diejenige Schicht, in welcher der Heizkörper gerade liegt. Statt Schichtenwanderung hat man darum wohl eher von einer Deformation der erhitzten Schicht zu sprechen. Sie tritt auf, in welcher Schicht auch der Heizkörper liegen mag. Befindet er sich z. B. im dunklen Kathodenraume, so zieht er bis zur Hellrotglut die positive Lichtsäule

1) K. Wesendonck, Wied. Ann. 26. p. 81. 1885.

unter Schwächung der Stromstärke an sich heran und stösst sie bei intensiver Weissglut von sich ab. Das Gleiche zeigt sich, wenn die Kathode selbst glüht. Eine erhitzte Anode dagegen verändert die Lage der Schichten sehr wenig.

Die Richtung der beschriebenen Schichtenwanderung bei partieller Erhitzung hängt mit dem Zeichen der Aenderung der Stromstärke so regelmässig zusammen, dass von dieser auf jene und umgekehrt mit Sicherheit geschlossen werden kann.

Es ist hier nicht der Ort, auf die Erscheinung der Schichtenwanderung tiefer einzugehen; doch sei darauf hingewiesen, dass sich auf Grund unserer Erscheinung eine andere mit ziemlicher Sicherheit voraussagen lässt. Falls eine Entladeröhre in ihrer ganzen Ausdehnung erhitzt wird, so wird sich mit steigender Temperatur (wegen der stärkeren Einwirkung der Erhitzung auf die leuchtenden Räume) die positive Lichtsäule nach der Anode zurückziehen und die negative Glimmschicht bez. der dunkle Trennungsraum wird an Ausdehnung gewinnen; ist die Röhre kurz, so wird sich schliesslich der dunkle Raum bis zur Anode erstrecken, sodass es bei verblasstem, negativem Glimmlicht aussieht, als hätte man eine dunkle Entladung von vollkommen anderem Charakter als bei niedriger Temperatur vor sich.[1])

IV. Schluss.

1. *Definition der Schichten.* — Es ist notwendig, die Schichtenbildung bei der Entladung in verdünnten Gasen zum Gegenstand einer eigenen eingehenden Untersuchung zu machen. Aber der Wunsch, die Ergebnisse dieser Abhandlung

1) Diese Ueberlegung regt zu der Vermutung an, dass G. C. Schmidt (Ann. d. Phys. 1. p. 640. 1900), der die elektrische Entladung in erhitzten Röhren untersuchte, in der von ihm so genannten dunklen Entladung den hier ins Auge gefassten Fall vor sich hatte. Die von ihm verwendeten Röhren waren nämlich nur 17—20,5 cm lang, dagegen 3—4,4 cm weit. Und die von ihm studirte dunkle Entladung zeigt ganz das Verhalten des dunklen Trennungsraumes; das Gefälle nimmt in ihr nach der Kathode zu ab und wächst mit zunehmender Stromstärke. Auch tritt sie in weiten Röhren leichter auf als in engen. Dies scheint mir dem Umstand zu entsprechen, dass die Schichten in weiten Röhren länger sind als in engen.

einigermaassen scharf und allgemein zu formuliren, veranlassen mich, hier einige Bemerkungen über die Schichten zu machen.

Wenn in dem Vorausgehenden von leuchtenden und dunklen Räumen die Rede war, so sollte damit nicht die Meinung erweckt werden, dass die betreffenden Räume gegen einander scharf zu begrenzen seien. Eine relativ scharfe Grenze besteht vielmehr nur an dem der Kathode zugewandten Ende eines leuchtenden Raumes, während dieser auf der entgegen-gesetzten Seite stetig in einen dunklen oder vielmehr weniger hel leuchtenden Raum übergeht. Und wie es in der Lichtintensi tät zwischen einem leuchtenden und dem nach der Kathod zu auf ihn folgenden dunklen Raum einen langsamen stetige Uebergang giebt, so ist dies auch in dem entgegengesetzte elektrischen Verhalten der beiden Partien der Fall. Wie ic mich überzeugt habe, existirt zwischen einem leuchtenden un dem sich anschliessenden dunklen Raum ein Querschnitt, i dem eine mässige partielle Erhitzung so gut wie keine elek trische Wirkung hervorbringt. Dagegen muss wohl von eine leuchtenden zu dem nach der Kathode zu auf ihn folgende dunklen Raum ein ziemlich schroffer Uebergang stattfinde

Es scheint mir nun geraten zu sein, einen leuchtende Raum und den nach der Anode zu auf ihn folgenden dunkle Raum als ein Gebilde für sich zu nehmen, von einem Schich anfang und einem Schichtende zu sprechen und diese Schic durch die nach der Kathode zu am Anfang des leuchtende Raumes bez. am Ende des zugehörigen dunklen Raum liegenden Trennungsflächen abzugrenzen. In diesen Gren flächen — sie seien Bruchflächen genannt — hat nämlic nicht nur die Intensität des ausgestrahlten Lichtes, sondern i der Regel auch das Spannungsgefälle einen singulären Wer Und gerade das Vorkommen singulärer Werte des Gefälles ka zu einer genauen Definition gewisser Abteilungen des Entlad stromes dienen und uns veranlassen, das äusserliche optisch nicht in erster Linie elektrische Kriterium der Schichten fall zu lassen. Es ist nämlich der Fall möglich, dass das v einem durchströmten Gas ausgesandte Licht nicht mehr de sichtbaren Spectrum angehört und unserer Beobachtung si entzieht; dagegen lässt sich ein singulärer Wert des Gefäll feststellen. So vermute ich, dass dies in verschiedenen Beo

ıchtungen W. P. Graham's[1]) der Fall war. Dieser Forscher and nämlich erstens, dass in der dunklen Entladung bei hohem Druck in der Nähe der Anode ein breites Maximum des Gefälles wie in der leuchtenden, positiven geschichteten oder ungeschichteten Lichtsäule vorhanden war, zweitens, dass in einem Fall das Gefälle in der Nähe der Anode mehrere Maxima und Minima zeigte, ohne dass leuchtende Schichten zu beobachten waren. Es scheint mir, dass an den Maximalstellen les Gefälles wohl ebenfalls Licht ausgestrahlt wurde, aber reil dem unsichtbaren Teile des Spectrums angehörig, der Beobachtung sich entzog.

Ohne dass hier auf gewisse Schwierigkeiten meiner Festetzung über die Schichten eingegangen wird, soll im Folgenden m Sinne des Vorstehenden unter Schichten immer der zwischen wei benachbarten Maxima des Gefälles gelegene Teil der Entladung verstanden sein; leuchtender Raum soll gleichedeutend sein mit Schichtanfang, dunkler Raum mit Schichtnde. Und obwohl ich über die „dunkle, positive geschichtete der ungeschichtete Lichtsäule" keine Messungen angestellt abe, glaube ich, auch sie in den Geltbereich der unten usgesprochenen Sätze und Anschauungen einbeziehen zu ürfen.

2. *Zusammenfassung der Resultate.* — Beim Vergleich der inzelnen oben mitgeteilten Resultate ist zunächst ein Ergebnis estzustellen, das sich unabhängig von einer Temperaturrhöhung ergeben hat, aber freilich noch der Stütze weiterer Iessungen bedarf. Es zeigt sich nämlich, dass *hinsichtlich der enderung des Gefälles mit der Stromstärke die dunklen Räume ch unter einander gleich verhalten und ebenso auch die leuchtenden; ıd zwar nimmt in jenen das Gefälle mit wachsender Stromstärke ı, während es in diesen abnimmt.*

Was die elektrischen Wirkungen einer partiellen Erhitzung etrifft, so lassen sich folgende allgemeine Resultate aus den ›en mitgeteilten einzelnen ableiten. *Die leuchtenden Räume rhalten sich gegenüber einer partiellen Erhitzung untereinander eich; mit steigender Temperatur nimmt das Spannungsgefälle in nen ab, die Stromstärke zu.* Diese Ab- bez. Zunahme des

---

[1]) W. P. Graham, Wied. Ann. **64.** p. 70. 1898.

Gefälles und der Stromstärke mit wachsender Temperatur
folgt erst langsam, dann schneller, dann wieder langsamer.

Während bei mässigen Temperaturen das Spannungsgefä
in den leuchtenden Räumen mit zunehmender Stromstärke
nimmt, wächst es bei Temperaturen über Hellrotglut mit
Stromstärke, da eben dann der leuchtende Raum zu ein
dunklen geworden ist.

*Wie die leuchtenden, so verhalten sich auch die dunk
Räume gegenüber einer partiellen Erhitzung untereinander gle
aber verschieden von jenen; eine Erhitzung bis zu Temperatu
die unter derjenigen der Hellrotglut liegen, bewirkt in ihnen
Vergrösserung des Gefälles und eine Verringerung der Str
stärke.* Diese Wirkung nimmt mit wachsender Tempera
erst zu, dann wieder ab und scheint, nachdem sie Null
worden ist, ihr Zeichen zu wechseln.

Wie schon bei niedrigen, so nimmt auch bei höhe
Temperaturen das Gefälle in den dunklen Räumen mit wachs
der Stromstärke zu.

3. *Würdigung.* — Die Beziehung der vorliegenden Messun
zu der Erscheinung der thermischen Auslöschung des el
trischen Leuchtens ist in der folgenden Abhandlung besproc

Das Ergebnis, dass die leuchtenden Räume sich un
einander gleich verhalten ebenso wie die dunklen, liefert
Stütze der Anschauung, dass die verschiedenen Teile ei
Entladestromes im Wesen einander gleich sind. Diese
schauung ist freilich zunächst auf die Gruppe der leuchten
und diejenige der dunklen Räume zu beschränken, oder
hat sie in folgender Form auszusprechen. Die einzel
Schichten einer Entladung im Sinne der oben getroffenen F
setzung sind einander parallel, insofern die Eigenschaften i
Anfänge und ihrer Enden einander gleich sind.

Innerhalb einer Schicht variirt in stetigem Uebergang
elektrische Verhalten aufeinander folgender Querschnitte.
Schichtanfang verhält sich quantitativ oder qualitativ an
als das Schichtende. Gemäss diesem Unterschied muss
den Bruchflächen, wo das Ende einer Schicht mit dem Anf
einer anderen zusammenstösst, ein rascher Wechsel in
elektrischen Verhalten statthaben. Die Bruchflächen erhal

dadurch gegenüber anderen Querschnitten der Entladebahn den Charakter der Singularität.

4. *Vermutung über die Schichten.* — Die Frage nach den Ursachen der elektrischen Wirkungen einer partiellen Erhitzung ist wegen der verwickelten Einflüsse des Heizkörpers schwer zu beantworten; überdies ist zu ihrer erschöpfenden und sicheren Beantwortung eine genauere Kenntnis des Wesens der Entladung in verdünnten Gasen notwendig. Die Resultate, welche die Untersuchung jener Wirkungen zu Tage förderte, können daher vorderhand wenig Wert beanspruchen hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die elektrische Entladung; sie setzen uns jedoch in den Stand, die verschiedenen Teile eines Entladestromes untereinander zu vergleichen, was ihr Verhalten gegenüber der als Reagens dienenden partiellen Erhitzung betrifft. Und das Ergebnis dieser Vergleichung legt mir folgende Vermutung über die Bildung der Schichten in einem Entladestrom nahe.

Auf der nach der Kathode zu liegenden Seite einer Bruchfläche bildet sich, wie mir scheint, eine Gruppe negativer Ionen, auf der Anodenseite sammeln sich mehr positive als negative Ionen an. Dadurch wird ein starkes Ansteigen der Spannung in der Bruchfläche nach der Anode hin bewirkt und damit eine Erhöhung des Gefälles oder der elektrischen Kraft bedingt. Sowie diese eine gewisse Grenze überschritten hat, wird das Gas, ausgehend von der Bruchfläche im Schichtanfang in abnehmender Stärke nach der Anode zu elektrisch ionisirt oder bei bereits vorhandener Ionisation werden die positiven und die negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung in Bewegung gesetzt. Die elektrische Kraft treibt positive Ionen in und in der Nähe der Bruchfläche oder im Gebiete des Gefällemaximums in der Richtung nach der Kathode, negative in der Richtung nach der Anode. Die fortgetriebenen negativen Ionen treten dabei aus jenem Gebiet heraus und durchwandern eine Strecke von wenig ionisirtem Gas, das Schichtende; ihre Geschwindigkeit infolge des Sinkens der elektrischen Kraft und infolge der Zusammenstösse mit Gasteilchen verlangsamend, sammeln sie sich allmählich an und bilden die negative Seite einer neuen nach der Anode zu folgenden Bruchfläche. Die in der Richtung nach der Kathode

wandernden positiven Ionen legen infolge ihrer kleineren Ge-schwindigkeit keine so grosse Strecke wie die in entgegen-gesetzter Richtung wandernden negativen Ionen zurück; sie wan-dern vielmehr zum grösseren Teil nicht viel über die ins Auge gefasste Bruchfläche hinaus, sondern bilden vor dieser auf den Anodenseite eine Gruppe positiver Ionen; die auf der Kathoden-seite liegende Gruppe negativer Ionen setzt sich aus Ionen zusammen, die von der vorausgehenden nach der Kathode zu liegenden Bruchfläche herkommen; damit ist dann die Be-dingung für Wiederholung bez. Fortdauer des ganzen Vor-ganges gegeben, je nachdem der elektrische Ausgleich von pulsirendem oder zeitlich constantem Charakter ist.

Ein Teil der in einer Schicht wandernden Ionen, besonder der negativen, welche unter der Einwirkung einer grossen Kraft eine grosse Geschwindigkeit erlangten, können über di ihnen zunächst liegende Bruchfläche hinauswandern. In dieser Sinne kann eine Schicht in die folgende mit einem Teil ihre Ionen hineinreichen und sie dadurch beeinflussen.

Wohl zu beachten ist, dass in der hier skizzirten An-schauung über die Bildung der Schichten der Unterschied i den Geschwindigkeiten der negativen und der positiven Ione die Hauptrolle spielt. Auch sei darauf aufmerksam gemach dass die Lage einer Bruchfläche durch die von der Kathod nach der Anode zu erfolgende Ionisation und durch d schneller wandernden negativen Ionen bestimmt wird. Endlic sei noch folgendes bemerkt. Gemäss der vorstehenden An-schauung treten am Anfang und am Ende einer Schicl Ladungen auf, und zwar hier negative, dort positive. Die wirken wie innere elektromotorische Kräfte. Darum wird da Gefälle nicht in der einfachen Weise mit der Stromstärl zusammenhängen, wie in den gewöhnlichen durchströmte Leitern, in denen keine inneren elektromotorischen Kräf vorhanden sind.

Göttingen, Physik. Institut der Universität, April 190

(Eingegangen 31. Juli 1900.)

6. *Ueber die thermische Auslöschung des elektrischen Leuchtens verdünnter Gase; von J. Stark.*

I.

1. Will man den Einfluss einer hohen Temperatur auf das elektrische Leuchten eines verdünnten Gases untersuchen, so darf man nicht die ganze Entladebahn erhitzen; denn dadurch würden sämtliche Teile der Entladung beeinflusst und deren Gesamtcharakter geändert.[1]) Man muss vielmehr nur einzelne Teile einer Entladung erhitzen; dies erreicht man dadurch, dass man in die Entladebahn Heizkörper einführt.

Frühere Beobachtungen[2]) haben ergeben, dass elektrische Entladungen ein verdünntes Gas in der Nähe eines weissglühenden Körpers nicht zum Leuchten bringen. Um diese Erscheinung mit der Temperaturerhöhung oder dem elektrischen Entladevorgang in eine sichere Beziehung bringen zu können, ist es notwendig, sie bei einfachen übersichtlichen Versuchsbedingungen zu studiren, um secundäre, sie möglicherweise bedingenden Vorgänge auszuschliessen.

Von diesem Standpunkt aus habe ich in einer früheren Arbeit (l. c.) Versuche über die thermische Auslöschung des elektrischen Leuchtens angestellt. Ich habe diese Versuche unter besonderen Vorsichtsmaassregeln wiederholt und weitergeführt. Hierüber soll kurz berichtet werden.

Mit Bezug auf die Versuche und im Anschluss an die Erklärung K. Wesendonck's[3]) glaubt O. Lehmann[4]), dass der dunkle Raum, den ein weissglühender Körper in ein elektrisch leuchtendes Gas schneidet, der dunkle Raum einer von diesem als Kathode weggehenden seitlichen Entladung sei. Dies erscheint in der That möglich, wenn von dem Heizkörper

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

2) Literatur vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 1. p. 424. 1900.

3) K. Wesendonck, Wied. Ann. 26. p. 81—105; p. 86, 97. 1885.

4) O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen p. 376. Halle 1898.

eine Entladung ausgehen kann. Damit dieser Fall nicht
treten kann, muss einmal der Entladestrom constant sein.
benutzte darum zu meinen Versuchen nicht ein Inductori
das eine pulsirende oder vielmehr wechselnde Spannung
Elektroden zuführt; ich arbeitete vielmehr mit Strömen e
Hochspannungsbatterie, die für ein eingeschaltetes Telep
constant waren.

Sodann muss der Heizkörper und die ihn erhitze
Batterie von den übrigen Teilen des Entladestromes mögli
gut isolirt sein, damit keine Zweigströme auftreten kön
für die der Heizkörper eine Elektrode wäre. In meinen V
suchen waren sämtliche Teile des Entladestromes und
heizenden Stromes durch Porcellan, Paraffin oder Hartgu
sorgfältig isolirt. Als Heizkörper dienten, wie früher, Koh
bügel, deren Ebene senkrecht zur Röhrenaxe stand.

Dass das Auftreten des dunklen Raumes um den H
körper nicht von Kohlendampf herrühren kann, wurde be
in meiner früheren Arbeit durch einen Versuch gezeigt.

Es ergaben nun auch meine neueren Versuche, (
durch starke Erhitzung eines verdünnten Gases sein e
trisches Leuchten ausgelöscht wird. Wir sind also berech
diese Erscheinung auf die Temperatur oder den Mechanis
der elektrischen Leitung verdünnter Gase zurückzuführen.

2. W. Hittorf[1]) sieht den Grund der thermischen A
löschung des elektrischen Leuchtens darin, dass ein Gas
hoher Temperatur seine Phosphorescenzfähigkeit verlöre. D
Ansicht enthält die Voraussetzung, dass das elektrische Leucl
eine Phosphorescenz sei.

Nun ist aber zu bedenken, dass auch in der gewöhnlic
Entladung neben den hellen Räumen dunkle auftreten, c
dass in diesen die Temperatur höher ist als in jenen.
ist darum geraten, in der Deutung unserer Erscheinung
sichtig zu sein.

In der vorangehenden Untersuchung (vgl. oben p. 238)
bereits darauf hingewiesen worden, dass bei einer gewö
lichen Entladung in einem leuchtenden Raum das Spannu
gefälle ein relatives Maximum, in einem dunklen ein relat

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 19. p. 74. 1883.

Minimum hat. Diese Erkenntnis legt die Vermutung nahe, dass auch die thermische Auslöschung des elektrischen Leuchtens mit dem elektrischen Ausgleich, speciell mit dessen Spannungsgefälle in Zusammenhang stehe.

Wie durch die Messungen der vorangehenden Untersuchung erwiesen ist, *wird in einem leuchtenden Raum einer Entladung durch Temperaturerhöhung das Spannungsgefälle erniedrigt, also in dessen Curve ein Minimum gedrückt.* Die Erscheinung der thermischen Auslöschung des elektrischen Leuchtens ist damit in den Bereich des Satzes gerückt, dass ein elektrisch durchströmtes Gas da ein relatives Minimum des Leuchtens hat, wo das Spannungsgefälle ein Minimum hat. Jene Erscheinung ist darum zunächst zu erklären aus dem Einfluss der Temperatur auf das Spannungsgefälle, sodann aus dem allgemeinen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Leuchten und dem Mechanismus des elektrischen Ausgleichs.

II.

Hr. v. Wesendonck[1]) hat in einer Mitteilung in den „Annalen der Physik“ ausgehend von meiner oben citirten Arbeit eine Reihe von Sätzen in Sperrdruck aus einer auch von mir citirten Arbeit von ihm zusammengestellt, offenbar um vermeintliche Prioritätsansprüche geltend zu machen. Seine Mitteilung schliesst er mit folgenden Worten: „Nach alledem sind die verdienstvollen Versuche des Hrn. Stark mit Anwendung einer Hochspannungsbatterie gewiss mit Freuden zu begrüssen, aber sie dürften doch wohl nicht soviel des Neuen enthalten, als nach dessen Darstellung man vielleicht annehmen könnte.“

Hierauf erwidere ich folgendes. Ich habe die Literatur, soweit sie von Bedeutung ist, vollzählig citirt, selbst den Versuch Hittorf's mit der Hochspannungsbatterie, der vor den Versuchen des Hrn. v. Wesendonck mit dem Inductorium liegt und der von diesem nicht erwähnt wird.

Was die Prioritätsansprüche Hrn. v. Wesendonck's betrifft, so ist zu sagen, dass ich die in Betracht kommenden Erscheinungen nicht neu beschreiben, sondern kritisch bei über-

1) K. v. Wesendonck, Ann. d. Phys. 2. p. 421—423. 1900.

sichtlichen reinlichen Versuchsbedingungen behandeln wo
Ich halte es für verdienstlich, dass Hr. v. Wesendonck
Versuche von Du Faye eingehend wiederholt und durch r
ergänzt hat, bestreite ihnen aber die Berechtigung, als
wandfreies, eindeutiges Material bei der Klarstellung der t
mischen Auslöschung des elektrischen Leuchtens mitsprec
zu dürfen, da sie mit dem für diesen Zweck nicht einwa
freien Inductorium angestellt wurden.

Göttingen, Physikal. Inst. d. Univ., Juli 1900.

(Eingegangen 31. Juli 1900.)

'. Ueber die explosionsartige Wirkung moderner Infanteriegeschosse;

von C. Cranz und K. R. Koch.

(Hierzu Taf. I u. II, Figg. 1—29.)

Die Veranlassung zu der folgenden Studie bot eine An-
age von Hrn. Prof. Dr. v. Bruns in Tübingen. In der Fort-
tzung seiner bekannten Arbeiten über Schusswunden begriffen,
ᐧllte derselbe an uns das Ersuchen, darüber Versuche an-
stellen, in welcher Weise sich die Ausschusshaut eines blut-
chen Tierkörpers beim Durchschiessen speciell in dem Moment
·halte, wo das Geschoss eben die Ausschusswand passirt.
ese zeigt nämlich nach dem Schuss meist gewaltige Zer-
ssungen von einer Form, welche auf eine zeitweilige sehr
.rke Ausbauchung jener Ausschusshaut schliessen lässt, es
gt sich, ob diese Ausbiegung wirklich stattgefunden hat
d wenn, ob dieselbe schon erfolgt, während das Geschoss
ch innerhalb des Körpers sich befindet oder erst, wenn das
ˈschoss denselben bereits verlassen hat. Um mit physikalisch
nauer definirten Körpern eine exacte Unterlage für weitere
rartige Arbeiten zu bieten, empfahl es sich, diese speciellen
ıtersuchungen statt mit Tierkörpern lediglich mit wasser-
füllten Gefässen anzustellen, die durch eine Gummihaut
rschlossen waren; und darauf bezieht sich in ihrem ersten
il die folgende Arbeit (und darauf natürlich auch nur alles,
.s daraus zu schliessen ist). An die Erledigung jener spe-
ᐧllen Frage schlossen wir einige weitere Versuche an, welche
ı Beiträge zur Erklärung der noch keineswegs in allen Teilen
ɪr gestellten Explosionswirkung schnell fliegender Geschosse
ˈerhaupt dienen können und über welche ebenfalls im Folgen-
n berichtet werden soll.

Für die sämtlichen Experimente benutzten wir ein Ver-
chsgewehr von 6 mm Caliber der Gewehrfabrik Mauser in

Oberndorf, das uns durch die Güte des Hrn. Geh. Commerzienrat Mauser zur Verfügung gestellt wurde; über das Gewehr selbst und die Munition Einzelheiten mitzuteilen ist uns nicht gestattet, es sei nur bemerkt, dass mit Mantelgeschossen und Blättchenpulver geschossen wurde und dass die Geschossgeschwindigkeit diejenige des Infanteriegewehres Modell 88 um mehr als 100 m übersteigt.

I. Zeitlicher Verlauf der Explosion einer durchschossenen Flüssigkeitsmasse.

Von Versuchen zur Fixirung eines durchschossenen Körpers in successiven Momenten des Explosionsvorganges sind uns nur Tilmann's[1]) kinematographische Aufnahmen einer Schädeldurchschiessung bekannt geworden. Der von ihm benutzte Apparat gestattete 50 Aufnahmen in der Secunde; der Moment, in welchem der Schädel getroffen wurde, fiel in das Intervall zwischen zwei Aufnahmen. Auf einem ersten Bild war somit alles noch in Ruhe, beim zweiten Bild stand die Einschusswand noch vollkommen intact, auch war das Einschussloch deutlich zu erkennen; die Ausschusswand ist weggeschleudert, auf Seite der letzteren fliegen die Hirnteilchen in einem Streukegel weg; ausserdem aus der Mitte der Schädels senkrecht zur horizontalen Flugrichtung des Geschosses nach oben und seitwärts; erst auf dem dritten Bild fehlt auch die Einschusswand, die Absprengung des Schädeldaches dauert somit ca. $^{2}/_{50}$ sec, Hirnteile fliegen noch bis zur achten Aufnahme in der Luft. Tilmann erklärt es selbst für wünschenswert, die Zahl der Aufnahmen noch zu verdichten, um mehr Einzelheiten zur Anschauung zu bringen. In der That scheint es, dass in der Zeit zwischen der ersten und zweiten Aufnahme sich, insbesondere am Einschuss, interessante Vorgänge abspielen, die sich der kinematographischen Aufnahme entziehen.

Wir verwendeten für eine erste Serie von Versuchen gleichconstruirte Blechcylinder von 15 cm Länge und $12^{1}/_{2}$ cm Durchmesser (Taf. I, Fig. 1, links im Ruhezustand dargestellt), wovon

1) Tilmann, „Ueber Schussverletzungen des Gehirns", Verhandl. d. Deutsch. Gesellsch. f. Chirurgie, 27. Congress, Berlin, 16. April 1898. 2. p. 323 ff.

ler auf der einen Grundfläche *E* mit Pergamentpapier, auf r anderen *A* mit Gummihaut verschlossen, durch die oben ıgebrachte kleine Oeffnung *c* mit Wasser gefüllt und meistens ı zwei von der Zimmerdecke herabhängenden Schnüren *a* ıd *b* derart aufgehängt wurde, dass die Cylinderaxe horizontal and; entlang dieser wurde in der Richtung von *E* nach *A* urchgeschossen. Die photographische Aufnahme des Wasser-sfässes für einen bestimmten Moment des Durchschiessens rfolgte nach der bekannten, vielfach beschriebenen Mach'schen [ethode, die nur wenig abgeändert wurde (Fig. 1). Der Leiter-reis einer Batterie *1* von Leydener Flaschen ist durch die eiden Funkenstrecken *2* und *3* unterbrochen, über die

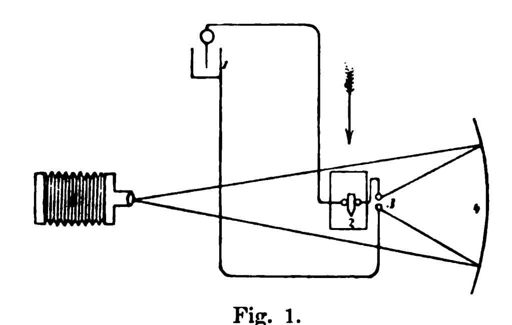


Fig. 1.

'rahtenden der Auslösungsfunkenstrecke *2* sind Glasröhrchen schoben, sodass der Funke in *2* erst dann überspringen ınn, wenn die Glasröhrchen durchschossen werden. Der Hohl-iegel *4*, dessen Durchmesser entsprechend grösser sein uss als die Länge des Wassergefässes, falls dieses in seiner nzen Ausdehnung aufgenommen werden soll, ist gegenüber r Beleuchtungsfunkenstrecke *3* so aufgestellt, dass das iegelbild von *3* in der Mitte der Objectivöffnung der photo-aphischen Camera *5* erscheint, (man erreicht auf diese Weise ɜ grösste Lichtstärke); wird *3* durch eine kleine Glüh-npe ersetzt, so erblickt man auf der Mattscheibe der Camera ıe hellerleuchtete Kreisfläche, in deren Mitte das durch die ıjectivlinse des Apparates erzeugte verkleinerte Bild des assergefässes als Silhouette erscheint. Wird nun durch das fäss geschossen, so zertrümmert das Geschoss die Glas-hrchen 2; es springt bei *2* und gleichzeitig bei *3* ein Funke

über; letzterer bewirkt die Beleuchtung für die photographische Aufnahme des Gefässes.

Bei Fig. 1, Taf. I erfolgte die Auslösung des Funkens in dem Moment, wo sich das Geschoss circa in der Mitte des Gefässes befindet. Von einer Ausbauchung der Ausschusshaut *A* ist auch bei Nachmessung nichts wahrzunehmen; am Einschuss *E* ist eine rückwärts nach dem Gewehr zu austretende Garbe von Wasserteilchen, zugleich eine Aufstülpung der Papierränder des Einschussloches sichtbar; die übrige Pergamenthaut *E* ist etwas nach dem Gewehr zu ausgebogen. Im übrigen ist das Blechgefäss selbst völlig in Ruhe, was am besten daran zu erkennen ist, dass der zufällig unten anhaftende Wassertropfen (vgl. auch Ruhezustand links) nicht abgefallen ist. Es könnte eingewendet werden, dass möglicherweise die Auslösung des Funkens zu früh, unmittelbar nach dem Eintritt des Geschosses in das Gefäss, und nicht erst, nachdem es in der Mitte anlangte, erfolgt sei, nämlich durch einen Verdichtungsstoss, der, im Wasser mit der Schallgeschwindigkeit von ca. 1450 m sich fortpflanzend, dem Geschoss vorangeeilt sei und die Glasröhrchen zertrümmert habe. Um solchen Zweifeln zu begegnen, führten wir von oben durch die Oeffnung *c* des Gefässes eine kräftige, unten geschlossene Messingröhre ein und brachten erst in dieser Röhre die Auslösungsfunkenstrecke mit den Glasröhrchen an (in Fig. 1, Taf. I ist der obere Teil dieser Röhre bei *c* sichtbar). Es zeigte sich genau derselbe Effect, wobei bemerkt sei, dass meist die Versuche in möglichst genau derselben Weise mehrmals wiederholt wurden. Nach dem Schuss zeigte sich jedesmal das Gefäss aufgerissen und auseinander gebogen; das Zerreisen findet dabei stets an den schwächsten Stellen statt, nämlich unten in der Nähe (nicht immer entlang) der Lötfuge und bei der kleinen Oeffnung *c*, und zwar derart, dass hierdurch ein starker Druck von innen senkrecht zu den Mantelflächen des Cylinders angezeigt wird; das Wasser ist meterweit mit grosser Gewalt nach dem Gewehr zu und in der Schussrichtung, aber auch horizontal seitlich und durch die Oeffnung *c* nach oben ausgetrieben.

Bei Fig. 2, Taf. I fand die Funkenauslösung ebenfalls noch im Innern des Gefässes, jedoch mehr nach der Ausschussmembran zu statt. Die Wassergarbe am Einschuss ist

änger geworden, die Ausschusswand zeigt noch keine
ung.
ı die Gestalt des Wassergefässes in dem Augenblick
ten, wo das Geschoss gerade an der Ausschussmembran
gt ist, wurde (Fig. 3, Taf. I) das unten geschlossene
rohr mit den Glasröhrchen durch die erweiterte Oeff-
: derart schief eingeführt, dass es die Membran fast
. Auch jetzt lässt sich keine Verbiegung der Aus-
embran *A* nachweisen. Dagegen ist an der Einschuss-
die Wassergarbe noch mächtiger geworden; aus der
g *c* beginnt Wasser auszutreten, der kleine leichte
ner *d*, der hier eingesetzt wurde, hat sich ein klein
gehoben. Im übrigen ist das Gefäss völlig in Ruhe,
Wassertropfen *f*, *g*, *h*, *i* zeigen, (der Tropfen *i* hat
der Zeit, bis die Schussaufnahme erfolgen konnte, etwas
rt). Diese Aufnahmen waren dadurch etwas erschwert,
s rotirende Langgeschoss im Innern der Flüssigkeit
der durch den Wasserwiderstand bewirkten raschen
n Pendelung) eine starke Ablenkung erfuhr, die zwar
g nach oben und links erfolgte, aber von nicht ge-
stanter Grösse war; das Messingrohr wurde deshalb
mer derart getroffen, dass beide Glasröhrchen durch-
ı wurden. Diese Schwierigkeit steigerte sich, als wir
ingen, die Aufnahme für spätere Momente zu bewirken.
die Auslösevorrichtung sicherer getroffen werde, er-
wir die vorher beschriebene durch eine Franklin'sche
Form einer 1,5 cm dicken Paraffinplatte von ca. 30 cm
esser mit Stanniolbelegung (Fig. 4 und folgende).
Fig. 4 ist diese Platte in unmittelbarer Nähe der
ssmembran *A* befestigt; da die Auslösung jetzt nur
sehr kurze Zeit später erfolgt als bei Fig. 3, so ist,
auszusehen, die Ausschusshaut ebenfalls noch nicht
ar ausgebaucht. Das Gefäss als Ganzes ist noch
völlig in Ruhe.
g. 5 dasselbe mit Auslösung in 1 cm Entfernung hinter
sschussmembran; das Geschoss befindet sich gerade
lb der Paraffinplatte; seine Spitze dringt bei *G* heraus,
ı ist an dieser Stelle *G* und an der gegenüberliegenden
lösungsfunke sichtbar; etwas Wasser scheint aus der

eben durchschossenen Membran *A* mit oder nach dem Geschoss herauszudringen; aus der oberen Oeffnung *C* wird Wasser ausgestossen. Die Ausbiegung der Ausschusshaut *A* beginnt nunmehr merklich zu werden, insbesondere in der nächsten Umgebung der Durchschussstelle. Die Paraffinplatte zeigte hier und auch sonst die typische Form des Durchschusses, wie sie bei grossen Geschossgeschwindigkeiten bekannt ist; der Durchmesser des Loches ist grösser als derjenige des Geschosses (auch abgesehen von der Schiefstellung des Geschosses, das mitunter fast als Querschläger herauskam); kraterförmige Erweiterung sowohl am Einschuss als am Ausschuss, bei letzterem am stärksten; Aufwulstung der Kraterränder.

In ähnlicher Weise sind die Aufnahmen für die späteren Momente erzielt, Fig. 6 und 7 für die Entfernung 8,5 cm der Auslösestelle von der Ausschusshaut, Fig. 8 für 15 cm Entfernung. Die Ausschusshaut wird mehr und mehr in schlauchähnlicher Form durch das dem Geschoss nachströmende Wasser hervorgetrieben. Mehr und mehr tritt das Wasser zu der oberen Oeffnung *c* heraus (vgl. Fig. 6); am Boden bei *l*, wo die Lötfuge des Gefässes sich befindet, beginnt die Zerreissung desselben. Eine eigentümliche Ausbuchtung der Membran *A* zeigt sich ferner durchweg am oberen Teil bei *k* (vgl. Fig. 6 und folgende).

Das vorläufige Resultat dieser ersten Versuchsreihe ist also das folgende. Bei der angewendeten Munition und den beschriebenen Dimensionen des Wassergefässes zeigt die Ausschussmembran noch keinerlei Deformation, wenn das Geschoss an ihr angelangt ist; diese Ausbiegung beginnt erst nach dem Durchschiessen und zwar von der Durchschussstelle aus und in der beschriebenen Form. Dagegen tritt das Wasser sehr früh, während das Geschoss sich noch innerhalb des Gefässes befindet, mit Gewalt aus der Einschussöffnung nach dem Gewehr zu heraus. Wenn wir also, wie es üblich ist, mit dem Wort Explosion eines durchschossenen Körpers das Zerreissen desselben und das Auseinanderfliegen seiner Teile nach allen Richtungen bezeichnen, so ist zu sagen, *dass die Explosion der Wassermasse erst erfolgt, nachdem das Geschoss längst ausgetreten ist.*

Wesentlich andere Umstände treten aber zu Tage, wenn es sich um andere Dimensionen des Wassergefässes oder um

andere Anfangsgeschwindigkeiten des Geschosses handelt. Wir ersetzten den Blechcylinder durch ein 1 m langes schmiedeeisernes Rohr von 8 mm Wandstärke und 13,8 cm äusseren Durchmesser, das ebenfalls, wie der Blechcylinder, durch Pergamentpapier am Einschuss und durch Gummihaut am Ausschuss verschlossen und mit Wasser gefüllt wurde. Am oberen Teil war ein Längsschlitz von 2 cm Breite gelassen, um die Seitenwirkung beobachten zu können; eine Aufbiegung des Rohres war durch drei kräftige eiserne Ringe gehindert. Diesen Spalt verschlossen wir bis auf eine 4 cm lange Oeffnung *B* am Einschuss (vgl. Fig. 2) und eine 16 cm lange Oeffnung *C* am Ausschuss, und zwar anfangs

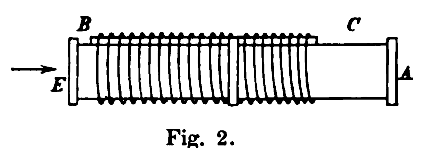


Fig. 2.

mittels eingekeilten Holzes, das durch ca. 40 Windungen Eisendraht von 1,75 mm Durchmesser gehalten werden sollte; da jedoch der Eisendraht durch die Gewalt des Wasserdruckes zersprengt und das Holz herausgeschleudert wurde, so benutzten wir zu diesem teilweisen Verschluss des Spaltes Flacheisenstücke, gehalten durch Hanfseile von 6 mm Durchmesser; diese widerstanden dem Druck.

Die Explosion des Wassers war bei Verwendung dieses Rohres jedesmal eine ganz gewaltige; besonders vorn nach dem Gewehr zu. Durch die Oeffnungen nach oben wurden Wassermassen mit grosser Geschwindigkeit ausgetrieben. Das Geschoss durchdrang das Wasser offenbar nicht auf der ganzen Länge des Rohres, sondern verlor seine Geschwindigkeit schon vor der Ausschussmembran und wurde dann — mehrere Anzeichen bewiesen dies —, stark gestaucht und zerrissen, von dem aus der Ausschusswand austretenden Wasserstrahl mit hinausgeschwemmt. Das Pergamentpapier am Einschuss zeigte stets die charakteristische tulpenförmige Ausstülpung nach dem Gewehr zu; die Gummimembran am Ausschuss wurde je nach der Spannung, welche derselben gegeben worden war, verschieden aufgerissen: war die Membran von uns sehr stark gespannt worden, so riss die Membran entlang der Rohrwandung auf, es bildete sich ein grosses, kreisförmiges Loch; war sie einseitig gespannt worden, so ergab sich ein Längsschlitz; war

sie endlich ohne vorhergehende Spannung gleichmässig aufgezogen worden, so zeigte sich ein kleines, rundes Loch; die zugehörigen, vom Wasserstrahl bei *A* weggerissenen Membranteile fanden sich demgemäss nachher meist als nahezu kreisförmige Platten von 0,5 bis 8 cm Durchmesser vor. Das Rohr erwies sich nach einigen Schüssen in der vorderen Hälfte aufgetrieben, das Hanfseil sehr stark angespannt.

Die Funkenauslösung durch Glasröhrchen war bei diesen Versuchen durch die starke Geschossabweichung unmöglich gemacht, diejenige durch eine ins Wasser versenkte Franklin'sche Tafel verbot sich wegen der hierdurch bewirkten Hemmung des freien Wasserabflusses. Wir mussten deshalb eine andere Auslösungsmethode suchen. Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass die Ausbauchung der Auschussmembran langsam genug erfolgte, benutzten wir zur Funkenauslösung die mechanische Wirkung des Wasserstrahles, der aus den Oeffnungen *B*, bez. *C* oder *A* austritt. Eine Messingplatte (von 11,5 cm im Quadrat und 0,5 mm Dicke) wurde zunächst über der Oeffnung *B* des Rohres isolirt und leicht beweglich angebracht, in geeignetem Abstand darüber eine Kugel; der aufschiessende Wasserstrahl traf die Platte und näherte sie der Kugel, sodass der Funke überging. Wir erzielten mit dieser Wasserstrahlauslösung eine Serie von 16 Aufnahmen für das beschriebene Rohr, indem wir die Auslöseplatte der Reihe nach in 5, 10, 20 bis 50 cm Höhe über der Oeffnung *B* anbrachten. Spätere Auslösungsmomente wurden durch den Druck des aus der Oeffnung *C* nach oben austretenden Strahles, der sich später erhebt, als derjenige aus *B*, erreicht; wir gingen hierbei von 30—90 cm Höhenabstand vom Rohr; (bei grösserem Abstand war zu befürchten, dass der Strahl die Platte nicht richtig trifft); eine letzte Aufnahme erfolgte durch den Druck des aus der Ausschusswand selbst hervorbrechenden Wasserstrahles.

Bei dieser Serie (aus welcher in Taf. II, Figg. 20, 21, 22, 23, 24, vier Aufnahmen wiedergegeben sind) schritt, wenn wir immer spätere Momente der Auslösung wählten, die Ausbauchung der Ausschussmembran ziemlich langsam voran, (zeitweise ging sie auch wieder zurück; über deu mutmaasslichen Grund dieser Erscheinung vgl. weiter unten p. 267). Erst nachdem wir den aus der hinteren Oeffnung *C* austretenden Wasserstrahl in 50

bis 90 cm Höhe die Funken auslösen liessen, war die Ausstülpung der Gummimembran so kräftig geworden, dass letztere durchriss oder wenigstens dem Durchreissen nahe zu sein schien (je nach der Spannung, welche der Membran vorher gegeben worden war). Bei Fig. 21 (Auslösung in 50 cm Höhe über der hinteren Schlitzöffnung *C*) ist wahrzunehmen, wie eine beträchtliche Wassermasse in der Schussrichtung vorgeschoben worden ist und wie sich dahinter die Gummimembran etwas einzuschnüren beginnt; bei Fig. 22 ist, trotz gleicher Höhe der Auslöseplatte über dem Rohr, die Gummihaut bereits aufgerissen, da sie vorher von uns stark gespannt worden war. Fig. 23 (Plattenauslösung in 70 cm Höhe über dem hinteren Rohrschlitz) weist zwar eine etwas geringere Ausbauchung der Haut auf, als Fig. 21, dafür hat sich hier aus der vorgeschobenen Hauptmasse ein kleiner Wasserpilz für sich abgezweigt und die Membran mit vorgedrängt; gerade an dieser Stelle zeigte nach dem Schuss die Membran ein kleines, rundes Loch von 0,5 cm Durchmesser, von da ab war die Haut nach unten aufgeschlitzt worden; aus diesem Schlitz war dasjenige Wasser, welches nicht hinausgeschleudert worden war, später langsam ausgeflossen, während indessen sich die Membran wieder abgespannt hatte; dieser viel spätere Vorgang ist auf derselben Platte ebenfalls wahrzunehmen, dadurch, dass zufällig ein zweiter Funke übergegangen war und ein zweites Bild sich dem ersten überlagert hatte. Die aufmerksame Beobachtung des Rohres mit dem blossen Auge während des Durchschiessens (bei Beleuchtung des Rohres mit rotem Licht) liess in der That erkennen, dass, nachdem aus der Ein- und Ausschusswand gewisse Wassermassen heftig ausgestossen worden waren und sich aus den am oberen Teil des Rohres angebrachten Oeffnungen Wasserstrahlen unter Sprühregen bis zur Zimmerdecke erhoben hatten, der übrige Teil des Wassers langsam beiderseits ausfloss. Bei Fig. 24 ist, wie bemerkt, der Moment der Explosion am Ausschuss dadurch fixirt, dass der in der Schussrichtung aus der Ausschusswand austretende Wasserstrahl die erwähnte Platte der Kugel nähert und den Funken auslöst.

Aehnliche Verhältnisse traten auf, als wir kleinere Geschossenergien verwendeten; wir schossen (vgl. Taf. II, Figg. 25 bis 29) mit einer Flaubertpistole durch ein 20 cm langes, wasser-

gefülltes Bleirohr von $5^1/_2$ cm äusserem Durchmesser; (
hatte am oberen Teil sechs kleine Löcher *1—6* (vgl.
Fig. 25, Ruhezustand vor dem Schuss); die Funkens
erfolgte hier in ähnlicher Weise durch eine Platte
Kugel oder zwei Platten, wobei die untere und leichtbe
Platte durch den aus dem vordersten Loch *1* aufschi
Wasserstrahl nach oben gestossen wurde und damit de
zur Auslösung brachte. Auch hier war die Explosion
nach allen Seiten eine recht beträchtliche, z. B. wu
den sechs Löchern Wasserstrahlen bis zur Zimmerdec
emporgestossen; hier durchdrang jedoch das Geschos
von der Masse 1 g) das Wasser in der ganzen Lä
Rohres und hatte nach dem Austritt noch genügend En
eine gewöhnliche Glasplatte in 5 m Entfernung zu
schlagen.

Die Betrachtung von Taf. II, Figg. 25—29 lässt
erkennen, wie zunächst eine bestimmte Wassermenge,
übrigen sich absondernd, in Pilzform vorgestossen
wie damit zugleich die Ausschussmembran ausgebucht
erst bei der letzten Aufnahme hat das Geschoss das
verlassen und die Membran durchstossen; (dass den
ergab sich weiterhin aus einer anderen Aufnahme, bei
es gelang, durch die gleiche Methode der Wassers
lösung den Moment zu fixiren, wo das Geschoss ge
Ausschussmembran passirt hat und sich noch inner
Gesichtsfeldes befindet); der abgetrennte Teil der Au
membran war auch hier meist kreisrund, innerhalb dies
war das gewöhnlich sehr kleine Loch zu erkennen, durch
die Kugel ausgetreten war; es ist daraus zu schliess
hierbei die Membran entlang oder in der Nähe d
schnürung abgerissen worden war.

Bei diesen beiden letzteren Versuchsreihen kann
Zweifel darüber sein, welchen Moment man als den der E
der Wassermasse bezeichnen soll und es kommt auf die
sionen des Wassergefässes, die Geschossgeschwindigkeit
auch Geschossform an, ob die Ausschussmembran schon
ausgebuchtet ist oder nicht, wenn das Geschoss dieselbe

Ehe wir nun an die mechanische Erklärung
plosionsvorganges herantreten, seien noch zwei Serien

suchen angeführt. Die eine bezieht sich auf das Durchschiessen von frischen Schweinsblasen, die mit Wasser gefüllt aufgehängt wurden und wobei die Auslösung des Beleuchtungsfunkens in immer späteren Momenten erfolgte[1]) (Taf. I, Figg. 9, 10, 11, 12), z. B. bei Fig. 9 ist das den Funken auslösende Geschoss, das mit seiner Spitze eben die Franklin'sche Tafel *PP* (Paraffinplatte mit Stanniolbelegung) durchdrungen hat, 4 cm von der Ausschusswand *A* entfernt; die Ausbiegung dieser Wand erstreckt sich nur auf die nächste Umgebung der Ausschussstelle, die Einschusswand ist kräftiger ausgebogen; hier ist ein Streukegel von Wasserteilchen schon ziemlich weit herausgetreten, die Blase als Ganzes ist noch völlig in Ruhe, auch nicht etwa in der Schussrichtung verschoben, (das Wassertröpfchen *h* hängt noch ohne Anzeichen einer erlittenen Erschütterung am unteren Teile der Blase), das Fortschreiten des Zerreissungs- und Explosionsvorganges ist aus den Figuren selbst ohne weiteres zu ersehen. Ein wesentlich neues Moment gegenüber dem Durchschiessen des Blechgefässes tritt kaum zu Tage; die Ein- und Ausschusslöcher erweitern sich mehr und mehr durch den Druck der herausgetriebenen Wassermasse, bei Fig. 12 beginnt die Haut auch unten zu zerreissen. Dass die schlauchartigen Ausbiegungen der Haut am Ein- und Ausschuss das eine Mal horizontal, das andere Mal mehr nach oben und unten gebogen sind, hat, wie die ganze Aufnahmenserie deutlich zeigt, seinen Grund darin, dass der Schuss nicht immer genau durch den Schwerpunkt der Blase ging, sondern weiter oben oder unten traf.

Das Durchschiessen von Kugeln aus feuchtem, plastischem Thon ergab ähnliche Resultate (Taf. II, Figg. 13, 14, 15). Wieder am Einschuss und Ausschuss die beiden typischen Streukegel, die sich immer mehr verbreitern; die eigentliche Explosion findet auch hier so spät statt, dass es mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Abstand zwischen Thonkugel und Kugelfang, besondes aber auch wegen der Ablenkung des Geschosses nur schwierig war, den Moment der eigentlichen Explosion zu erhalten (vgl. Fig. 15). Auch hier gehen die Streu-

1) Aus der ganzen Serie von Aufnahmen konnten hier nur wenige wiedergegeben werden; dasselbe gilt für die nächstfolgende Serie.

kegel nach unten, wenn der Schuss unterhalb des Kugelmittelpunktes hindurchging (z. B. Fig. 14); dagegen nach oben, wenn zu hoch geschossen wurde (Fig. 13). Im ersteren Fall wird (vgl. Fig. 14) der Thon kräftig über das Holzstativ *aa* nach unten gedrückt, da der Schusscanal sich in der Nähe der Unterlage befindet, im Gegensatz zu Fig. 13, wo etwas zu hoch geschossen wurde. Wir waren genötigt, bei dieser Serie den Durchmesser der Thonkugel schliesslich kleiner und kleiner zu wählen, da sonst, wie Fig. 15 deutlich zeigt, durch die nach allen Seiten auseinander getriebenen Thonklumpen das Gesichtsfeld vollständig beschattet worden wäre, (dasselbe gilt für die Versuchsreihe mit den Schweinsblasen).

II. Versuche zur Erklärung der sogenannten Explosivwirkung schnell fliegender Geschosse.

Wenn man beim Durchschiessen z. B. einer feuchten Thonkugel wahrnimmt, wie die Thonteilchen nach allen Seiten und bis in die entferntesten Ecken des Zimmers in flachen Bahnen geschleudert werden, ist man geneigt, die Berechtigung des Ausdruckes Explosion anzuerkennen (und wir werden später sehen, dass die Analogie mit der Wirkung einer im Innern des Körpers entzündeten Sprengladung eine sehr weitgehende ist). Zur Erklärung dieser Wirkung sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Theorien aufgestellt worden.[1]) Diese seien im Folgenden zusammen mit einer anderen, an die etwa noch gedacht werden könnte, in aller Kürze angeführt:

a) Verdampfungs- bez. Schmelzungstheorie. Das Geschoss soll in dem durchschossenen Körper (Wasser, feuchter Thon, Blei) eine sehr hohe Temperatur annehmen, dadurch soll *Wasser verdampfen* (bez. Blei schmelzen); der Druck des Wasserdampfes soll dass Zerreissen des Wassergefässes bewirken.

1) Hierüber sowie über die sehr umfangreiche Literatur des Gegenstandes vgl. besonders den Bericht der Medicinalabteilung des Kgl. Preuss. Kriegsministeriums, über die Wirkung und kriegschirurgische Bedeutung der neuen Handfeuerwaffen. Berlin 1894, nicht im Buchhandel erschienen; sowie v. Obermayer, Mitteilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens. Jahrg. 1898, 6. Heft. p. 36.

bgesehen davon, dass zur Erzeugung einer beträchtlichen lenge Wasserdampf mehr Zeit erforderlich wäre, haben Verache direct gezeigt, dass die Temperatur des Geschosses chwerlich über 150° C. hinausgeht. (Wasser- oder Paraffinalorimeter; Durchschiessen von Pulvern, die bei bekannter Temperatur sich entzünden; Ersatz des Geschossbleikernes durch leichter flüssige Metalle).

b) Es wurde daran gedacht, dass von dem Geschoss grössere *Luftmassen* in das Wassergefäss mit hineingerissen würden, welche sodann unter bedeutendem Druck stünden. Dem steht gegenüber, dass, wie die Aufnahmen von Mach und Bois sehr deutlich zeigen, die dem Geschoss voraufgehende Luftkopfwelle nur einen Bewegungszustand bildet, dass von einer und derselben mitgeführten Luftmasse keine Rede sein kann. Es wurden auch niemals Gasmassen wahrgenommen, die aus den durchschossenen Körpern ausgestossen würden. Ebenso assen unsere Aufnahmen nichts dergleichen erkennen.

c) Rotationstheorie. Das in rascher Rotation um die Längsaxe (bis über 4000 Touren pro Secunde) begriffene Geschoss erfährt, wenn beim Eindringen der ihm entgegenstehende Widerstand sich plötzlich vermehrt, kräftige conische *Pendelungen* nach Art eines rasch gedrehten Kreisels, den man anzuhalten versucht; dadurch soll es aushöhlend wirken, um so mehr, als die Rotation meist länger anzuhalten scheint als die Translationsbewegung. Dieser Umstand, als alleiniger Erklärungsgrund, hat schon deshalb geringe Wahrscheinlichkeit für sich, weil die Energie der Rotation nur wenige Procente der gesamten Geschossenergie ausmacht und weil die regulären Präcessionsbewegungen infolge des Eindringens, um die es sich hier handelt, immerhin hierfür nicht rasch genug verlaufen; unsere Versuche mit dem Wassergefäss liessen auf nur ca. einen halben Präcessionsumlauf innerhalb des Gefässes schliessen. Es ist nicht unmöglich, dass die Pendelungen und die Querstellung des Geschosses etwas dazu beitragen, den Körper auseinander zu treiben; da indes directe Versuche mit rotationslosen Geschossen ebenfalls sehr kräftige Explosivwirkungen gaben[1]), so kann die Rotation nicht ausschlaggebend sein.

1) Vgl. den oben erwähnten Bericht der Medicinalabteilung.

d) Deformationstheorie. Man findet zum Teil noch immer die Ansicht ausgesprochen, dass nur insofern Explosivwirkung eintrete, als das Geschoss sich platt drücke. Eine Vergrösserung der Seitenwirkung durch die *Geschossstauchung* ist immerhin wahrscheinlich (vgl. Fig. 3). Allein neuere Versuche haben ergeben, dass die Explosivwirkung auch bei nicht gestauchten Geschossen in sehr bedeutendem Maasse eintreten kann. Hierzu geben unsere Versuche einen Beitrag: Wir stellten einmal zwischen Wassergefäss und Franklin'sche Tafel einen paraffinirten Pappschirm und nahmen, bei normaler Geschosswirkung auf das Gefäss selbst, nachher in dem Pappschirm einen scharfen Durchschlag des querfliegenden Geschosses, genau congruent mit dem Geschoss der Munition wahr. Dabei sei hinzugefügt, dass wir in anderen Fällen auch Stauchung beobachteten.

Fig. 3.

e) Unter dem Namen der hydraulischen Druckwirkung gehen verschiedene Erklärungsweisen, die zum Teil stark miteinander vermengt sich dargestellt finden. Die eine, für sich herausgeschält, ist die folgende[1]): Man denke sich ein völlig geschlossenes, mit Wasser gefülltes Gefäss. Wenn in dieses das Geschoss eindringt, so wird Wasser verdrängt und ein Druck nach *allen* Seiten in gleicher Stärke auf die Wände, also auch senkrecht zur Schussrichtung und rückwärts ausgeübt. Diesem Erklärungsversuch, der die Analogie der langsamen Wasserverdrängung bei der *hydraulischen Presse* zu Hülfe nimmt, wird mit Recht entgegengehalten, dass, wenn er zuträfe, eine Volumenvergrösserung des Gefässes um einen dem Geschossvolumen gleichen Raum genügen würde, dass der Druck aufgehoben wäre, sobald die entsprechende Dehnung der Gefässwände stattgefunden hätte, während doch (z. B. bei feuchtem Thon) das verdrängte Volumen thatsächlich das Vielhundertfache des Geschossinhaltes beträgt, und ferner, dass die Wirkung auch bei oben offenen Wassergefässen zu bemerken ist. Richtig an diesem Gedanken wird also nur das eine sein, dass die Kleinheit der Cohäsionskräfte und Reibungskräfte, die

1) Zuerst von Busch aufgestellt; vgl. darüber v. Obermayer, l. c. p. 376 und Medicinalabteilung, l. c. p. 436.

ichte Verschiebbarkeit der Teilchen des durchschossenen örpers gegeneinander, die ja die Voraussetzung für die Gültigkeit des Pascal'schen Gesetzes von der Druckfortpflanzung ch allen Seiten bildet, zugleich auch die Voraussetzung für Expansivwirkung beim Durchschiessen darstellt, dass also Explosivwirkung mit der Verschiebbarkeit der Teilchen und abnimmt.

f) Beim ersten Anblick der Tafeln, z. B. Taf. I, Figg. 6—8, nte man geneigt sein, die *Viscosität* der flüssigen und halbssigen Körper als Erklärungsprincip beizuziehen. Das Geschoss g. 4) zieht die nächstliegende Wasserschicht *1, 1* gewisserassen nach sich, diese die nächste *2, 2* etc., bis schliesslich die nze Wassermasse von der Bewegung ergriffen wird. Die auf-

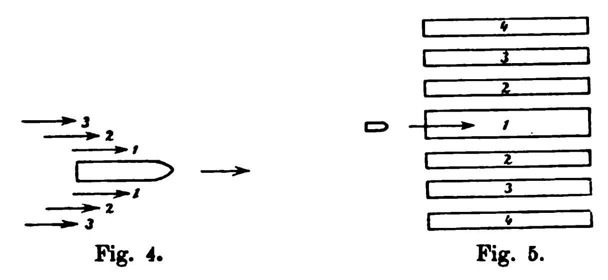


Fig. 4. Fig. 5.

allend lange Verzögerung der eigentlichen Explosion der Wassernasse gegenüber dem Durchschussmoment, sowie die schlauchrtige Ausbiegung der Haut wäre damit einfach erklärt; die am Einschuss nach rückwärts austretende Wassergarbe würde sich ls Rückstoss auffassen lassen. Allein die Seitenwirkung, dieenige senkrecht zur Schussrichtung, wäre weniger leicht verständlich; es wäre vielmehr, infolge des raschen Strömens der Flüssigkeit entlang dem Schuscsanal, ein seitlicher *negativer* Druck, ein Ansaugen nach dem Schusscanal zu, wenn auch icht wahrscheinlich, so doch wenigstens nicht ausgeschlossen. Nun haben wir (davon vgl. weiter unten) unter gewissen Umständen die Andeutung einer solchen Saugwirkung erhalten, lein gleich darauf tritt, wie bekannt, der kräftige Druck itlich nach aussen hin auf, der unerklärt bliebe. Schiesst an ferner durch ein Thonstück (Fig. 5), das durch verticale uftschichten parallel der Schussrichtung unterbrochen ist, so ürfte, wenn die Viscositätstheorie zuträfe, nur der Teil *1* zer-

trümmert werden, nicht aber könnte 2, 2, noch weniger 3,
nachgezogen werden, was thatsächlich der Fall ist.

Je grösser die innere Reibung eines flüssigen oder hall
flüssigen Körpers wäre, um so *grösser* müsste unter son
gleichen Umständen die Expansivwirkung sich gestalten, s
müsste bei Glycerin, Leim, Pech grösser als bei Wasser, u
bei Metallen wie Blei und Kupfer (denn auch bei diesen ka
bekanntlich von „Fliessen" gesprochen werden) am grössten sei
Blei zeigt allerdings die Wirkung, aber *weit* weniger als Wass

Endlich weisen unsere weiteren Versuche mit länger
Cylindern oder kleineren Geschossenergien (Taf. II, Figg. 20—2
wobei das Wasser auch nicht scheinbar vom Geschoss nac
gezogen wurde, sondern wo der Austritt des Wassers an d
Ausschussmembran *früher* stattfand, als das Geschoss d
ankam, diese Erklärungsweise direct ab.

So bleiben folgende zwei Theorien übrig, zwischen welch
die Entscheidung zu treffen ist.

α) Wenn das Geschoss mit grosser Geschwindigkeit
das Wasser eindringt, so wird auf letzteres ein Stoss a
geübt, eine *longitudinale Schallwelle* (bestehend aus einer V
dichtung, vielleicht aber auch aus mehreren aufeinander folge
den Verdichtungen und Verdünnungen der Flüssigkeit) pfla
sich vermöge der Elasticität der letzteren nach allen Seit
fort, und zwar mit der Geschwindigkeit des Schalles im Wass
also ca. 1450 m, möglicherweise aber auch, wenn wie bei d
Luft, so auch bei Wasser die Schallgeschwindigkeit von d
Intensität des Stosses abhängt, mit grösserer Geschwindigke
Ist dieser Erschütterungsstoss an der freien Oberfläche a
gelangt, also an einer Wasserschichte *A*, welche keinen Gege
druck durch andere Wasserschichten findet, so wird die
äusserste Schichte *A* abgeschleudert, kommt der nächste Ve
dichtungsstoss an, so wird die nächste Schichte *B*, die jet
freiliegt, weggestossen etc.

Diese zuerst von Reger (1884) aufgestellte Schallwellen
theorie ist seitdem in der Literatur mehrfach, wenn auch o
nur in kurzen Bemerkungen, hervorgetreten [1]) (zum Teil finde

1) Vgl. auch E. Mach u. F. Wentzel, Sitzungsber. d. k. Akad. d
Wissensch. zu Wien (II) **94**. p. 683. 1885 und **98**. p. 1320. 1889.

sie sich vermengt mit der sogleich anzuführenden Erklärungsweise β). Zur Bekräftigung dieser Theorie wurde u. a. auf die Analogie einer kräftig tönenden Flüssigkeitssäule (Cagniard-Latour, Dvořák) hingewiesen, deren Oberflächenteile als Tropfen fortfliegen. Zur Widerlegung jener Theorie wird andererseits vielfach angeführt, dass an einem querdurchschossenen wassergefüllten Blechgefäss die aufgestülpten Blechlamellen der Ausschussöffnung deutlich noch das kleine Durchschussloch des Geschosses erkennen lassen, woraus sich ergiebt, dass die Ausschusswand später aufgerissen wurde, als das Geschoss dieselbe passirte. (Es muss bemerkt werden, dass mit letzterem eine ausreichende Widerlegung der Schallwellentheorie nicht geleistet ist; denn es wäre möglich, dass der die Explosion bewirkende Stoss zwar mit Schallgeschwindigkeit durch das Wasser sich fortpflanzend an der Ausschusswand ankäme, dass aber infolge der Cohäsion und der Trägheit der Blechlamellen zur Herausbiegung dieser soviel Zeit verbraucht würde, dass das Geschoss die Wand durchsetzt hätte, ehe diese Ausbiegung eine merkliche geworden wäre.)

Diese Erklärungsweise auf Grund der Schallwellentheorie muss dem Physiker sehr plausibel erscheinen. Ein Erschütterungsstoss muss unter allen Umständen von der Erregungsstelle aus im Wasser sich fortpflanzen. Denkt man sich in grosser Tiefe unter der Oberfläche einer sehr grossen Wassermasse geschossen, so kann zwar eine eigentliche Explosion nicht erfolgen; trotzdem muss die Schallwelle sich ausbreiten.

Bei Explosionen im Meer soll in zahlreichen Fällen dieser Stoss beobachtet worden sein.[1])

1) Vgl. H. Rudolph, Beiträge zur Geophysik, herausgegeben von Gerland, 3. p. 273–336. 1897. Der charakteristische Verlauf von Explosionen bei Seeminen ist der folgende: 1. Zuerst empfindet der nicht zu weit von der betreffenden Stelle entfernte Beobachter, der sich auf dem Meer oder am Strand befindet und seine Hand ins Wasser hält, einen Schlag, der das Gefühl erweckt, wie wenn er einen elektrischen Schlag erhalten hätte, fast gleichzeitig hört er lauten Schall, der sich meistens dreimal wiederholt; 2. gleich darauf wölbt sich die Wasserfläche auf geringe Höhe empor. Die Boje, an welcher sich die Mine unter Wasser befindet, geht rasch empor und zeigt sich bei starken Explosionen von einem feinen nebelartigen Dampf umhüllt; 3. nach einem Zeitraum, der nach Secunden zu bemessen ist (4—6 Sec.), ein starkes Emporgehen der

β) Es wäre ferner möglich, dass die mit grosser Geschwindigkeit durch das Wasser sich fortpflanzende Verdichtungswelle in unserem Fall sich der Beobachtung entzöge und dass die eigentliche Explosion des Wassergefässes, die so auffallend in die Erscheinung tritt, in einer „translatorischen" *Fortbewegung der durchschossenen Masse selbst* (wie wir lediglich der Kürze des Ausdruckes halber die Wirkung für den Augenblick bezeichnen möchten) bestände, womit je nach der Festigkeit der umgebenden Wände und den sonstigen Bedingungen eine grössere oder geringere Zerreissung der Masse verbunden wäre.

Letzteres ist nun in der That der Fall. Schon die auf p. 250 und 251 beschriebenen Versuche, auf welche sich Taf. I, Figg. 1—3 beziehen, liessen uns erkennen, dass die Schallwelle nicht die Ursache der Explosionen sein könne. Da nämlich die Anfangsgeschwindigkeit des Geschosses ungefähr die Hälfte der Schallgeschwindigkeit im Wasser beträgt, so müsste bei dem Versuch Fig. 1 die Schallwelle mindestens schon die Ausschussmembran erreicht haben, wenn das Geschoss in der Mitte des Gefässes anlangte, eben dort aber fand die Funkenauslösung in Fig. 1 statt. Vollends bei Figg. 2 und 3 hätte sich die Schallwelle bemerkbar machen müssen.

Wir stellten indes noch weitere Versuche eigens zu dem Zweck an, die Entscheidung zwischen der Schallwellen- und der „translatorischen" Theorie herbeizuführen.

Wird die Wassermasse selbst fortgeführt und nicht bloss ein Bewegungszustand fortgepflanzt, so ist zu vermuten, dass bis zu dem Moment, wo die äussere Oberfläche des Wassers eine Ausbuchtung erkennen lässt, um so längere Zeit verstreicht, je grösser die zu bewegende Wassermasse ist und — da es sich doch nicht um starre Körper handelt — wohl

---

Wassermasse und 4. die Entwickelung der bekannten mächtigen Wassergarbe; zugleich sieht man, soweit das Auge reicht, wie Fische aus dem Wasser geschleudert werden, selbst drei Meerschweine wurden getötet. Ueber ähnliche Beobachtungen berichtet Blochmann, [vgl. Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher und Aerzte, 70. Versamml. (in Düsseldorf) 1898, 2. Teil 1. Hälfte (naturw. Abteil.) p. 80,] der als erster die dabei auftretenden Drucke mit einem eigens construirten Chronodynamometer in ihrem zeitlichen Verlauf registrirte; es zeigten sich mehrere aufeinander folgende Druckmaxima.

h, je grösser der Abstand zwischen der Einschussstelle und betrachteten Oberfläche des Wassers ist. Also empfahl sich, den Versuch mit einem langen, wassergefüllten Rohr ustellen, weil hierdurch die Schallwellenwirkung und die aslatorische Wirkung am deutlichsten sich voneinander onen mussten. So benutzen wir (vgl. Fig. 6) ein 3 m langes, ogenes, am einen Ende *E* geschlossenes Bleirohr (innerer rchmesser 4,6 cm, äusserer 5,5 cm), das übervoll mit Wasser üllt wurde; durch das le *E* wurde geschossen; Heraustreten des Wasaus dem anderen nen Ende *O* wurde in iem zeitlichen Verlauf tographisch fixirt, genach dem Verfahren, wir früher wiederholt

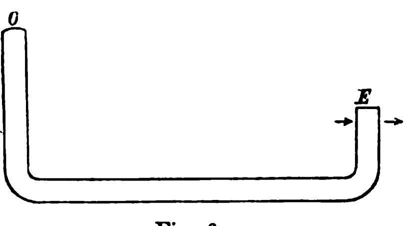


Fig. 6.

1 Studium der Vibrationsbewegung von Gewehrläufen anendet und eingehend beschrieben haben.[1]) Demnach bedeutet Taf. II, Fig 17 die anfangs geradlinig verlaufende, dann mit nen Oscillationen rasch ansteigende Trennungslinie *A B C* graphische Darstellung für die Verticalbewegung eines malen Teiles der Wasseroberfläche in Function der Zeit; eine ebung der Oberfläche ist in ca. 12 facher Vergrösserung ch Ansteigen dieser Linie, eine Senkung durch Herabgehen er Linie angegeben. *D C* ist der Schatten einer schwinden Stimmgabel mit 0,0023 Secunden Schwingungsdauer. kleine helle Punkt α, das Bild eines übergehenden Funkens, t hierbei den Moment an, wo eben das Geschoss in das r eintritt (es war zu diesem Zweck eine Auslösungsfunkencke direct vor der Röhrenwand *E* angebracht). Man ernt, dass die Bewegung der Wasseroberfläche erst 1,75 Stimmelschwingungen gleich 0,0040 Secunden nach dem Eintritt Geschosses in das Rohr erfolgt, in dieser Zeit hätte die allwelle im Wasser einen Weg von ca. 5,9 m zurückgelegt. erste Bewegung der Wasseroberfläche durch die Schall-

1) C. Cranz u. K. R. Koch, Abhandl. d. kgl. bayer. Akad. d. ssensch. II. Kl. **19.** III. Abt. p. 755. 1899 und **20.** p. 591 ff. 1900.

welle hätte sich aber schon nach 0,9 Stimmgabelschwingungen zeigen müssen und zwar nach der Analogie der Erscheinungen bei den zum Tönen gebrachten Flüssigkeitssäulen etwa in Form von aufspritzendem Wasser. Auch von letzterem ist nichts zu bemerken. Die Aufnahme Taf. II, Fig. 16, die auf eine kleine Abänderung eines früheren Blechcylinderversuches sich bezieht, zeigt vielmehr ein Heraustreten der Wassermasse in nahezu compacter Form, (dabei schossen wir durch ein cylindrisches, aufrechtstehendes und oben vollkommen offenes Wassergefäss von 15 cm Höhe und 12,5 cm Durchmesser, der Schuss traf etwas unter der Mitte).

Die Platte, Taf. II, Fig. 17, lässt einige weitere interessante Einzelheiten erkennen: 1. Die Periodicität des Ausströmens der Pulvergase (verticale Beschattungen *F*, *G*, *H*), worauf wir schon früher aufmerksam machten[1]) und womit bewiesen ist, dass das Geschoss um ca. 0,0023 Secunden früher an dem von der Gewehrmündung um 2,2 m entfernten Rohrende *E* (Fig. 6) ankam als die Pulvergase an der um 1,5 m entfernten Rohröffnung *O*. 2. Die Periodicität des Ausströmens der Wassermasse (Wellenlinie von *B* ab). Beide Thatsachen waren, als mit sonstigen Ausströmungserscheinungen aus nicht zu weiten Oeffnungen übereinstimmend, physikalisch vorauszusehen. 3. Ist ein allerdings sehr schwaches Zurückgehen der Wasseroberfläche beim ersten Beginn der Bewegung derselben (Punkt *B*) zu bemerken. Es deutet dies vielleicht auf einen sehr kurze Zeit andauernden negativen Druck hin, der unmittelbar nach dem Durchschiessen des Rohrendes *E* auftritt und entweder als Folge des raschen Ausfliessens von Wasser nach dem Ein- und Ausschuss zu oder, da *O* höher als *E* lag, als einfache Wirkung der Schwere erklärt werden kann.

Bei einer zweiten Aufnahme (Taf. II, Fig. 18) war die Oberfläche des Wassers mit einer Gummihaut verschlossen und durch Zusammendrücken des Bleirohres etwas aufgewölbt. Die Gummihaut zersprang diesmal nicht, sondern wurde nur (wahrscheinlich sehr kräftig) ausgebogen und trieb dann das Wasser wieder in seine Gleichgewichtslage zurück. *ABC* giebt also hier den zeitlichen Verlauf für die Ausbiegung der Mitte

1) C. Cranz u. K. R. Koch, l. c. 20. III. Abt. p. 609. 1900.

ir Gummihaut. Wiederum keine Andeutung der Wirkung ner Schallwelle! Denn die erste Bewegung der Haut bennt (ebenfalls mit einem ganz kurzen Zurückgehen und rauf folgenden starken, oscillatorischen Aufwärtsgehen) ach 1,13 Stimmgabelschwingungen gleich 0,0026 Secunden, ı dieser Zeit hätte die Schallwelle ca. 3,9 m im Wasser urückgelegt, während das Rohr selbst 2,93 m lang war.

Um zu constatiren, ob die Ursache davon, dass die Schallrellenwirkung nicht hervortrat, vielleicht darin lag, dass der Stoss auf das Wasser selbst ungünstig gerichtet, zu schwach nd kurz war, legten wir das Bleirohr derart, dass der geschlossene, 60 cm lange Teil *EA* desselben in die Schuss-

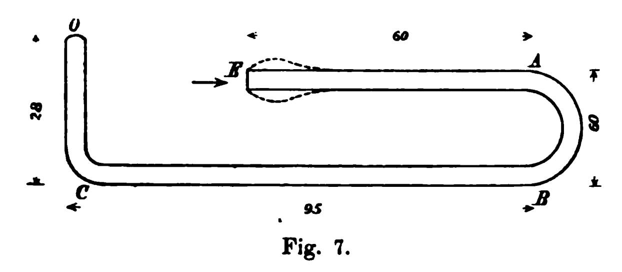


Fig. 7.

richtung fiel (vgl. Fig. 7); von hier ab war das Rohr in Form eines Kreisbogens von 60 cm Länge rückwärts gebogen, verlief sodann, in horizontaler Ebene, 95 cm weit gerade und ging endlich in der Länge von 28 cm aufwärts. Nach dem Schuss zeigten sich von dem Geschoss nur kleine Splitter des Stahlmantels; dasselbe war nicht weit in das Wasser eingedrungen, das Bleirohr hatte sich auf 10 cm Durchmesser ufgebläht und war an mehreren Stellen entlang den Mantellinien auf die Länge von 20 cm aufgerissen; der Einschuss eigte die gewöhnlich beobachtete Locherweiterung mit tulpenförmiger Aufstülpung der Ränder; aus der freien Oberfläche *O* wurde einiges Wasser in mehrere Meter Höhe emporgetrieben.

Die Verticalbewegung der Wasseroberfläche ist durch die hotographische Aufnahme Taf. II, Fig. 19 gegeben; diese Bewegung beginnt bei *B* (diesmal ohne Andeutung eines momentanen urückgehens) in *kräftigen Pulsationen;* zugleich ist aus dem 'hotogramm zu ersehen, dass ein bestimmter Teil der Wassermasse für sich abgeschleudert wurde. Dieses pulsatorische

Austreten des Wassers ist in Uebereinstimmung mit den bezüglich des Wasseraustrittes aus langen Röhren bei grossen Geschwindigkeiten oder aus kurzen engen bei kleinen Geschwindigkeiten beobachteten Thatsachen (vgl. p. 254 und Taf. II, Figg. 21—29).

Von der Wirkung einer Schallwelle zeigt sich aber auch hier nicht das Geringste. Selbst sehr kleine Kräuselungen der freien Wasseroberfläche *O*, wie solche als Folge eines etwaigen, durch das Wasser oder das Bleirohr fortgepflanzten Schallwellenimpulses unmittelbar nach dem Einschussmoment hätten auftreten können, waren nicht nachzuweisen: Wir wiederholten den oben p. 266 beschriebenen Versuch (Taf. II, Fig. 17) nach der folgenden, sehr empfindlichen Methode. Von

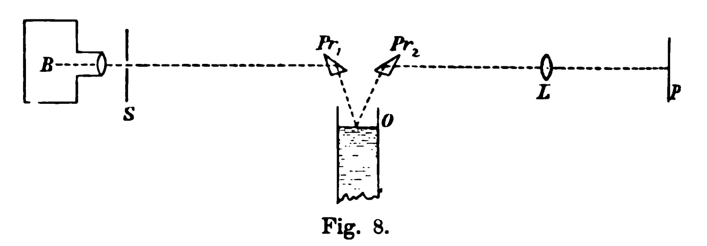


Fig. 8.

einer Bogenlampe *B* (vgl. Fig. 8) ging paralleles Licht durch eine sehr kleine, kreisförmige Oeffnung *S* und nach totaler Reflexion an der Hypotenusenfläche eines Glasprismas zur Wasseroberfläche *O* und von da zurückgeworfen, nach nochmaliger totaler Reflexion in einem zweiten Prisma, nach der photographischen Platte *P*. Von der Kreisöffnung *S* wurde ein Bild auf der Platte erzeugt. Wenn nun die Platte *P* rasch senkrecht weggezogen wurde, so musste sich auf dem Negativ derselben ein sehr schmaler und scharfer gerader Strich erzeugen; wie wir uns vorher überzeugten, brachte eine sehr kleine Erschütterung der Oberfläche eine bedeutende Verbreiterung dieser Linie und ein beträchtliches Heben oder Senken der Wasseroberfläche ein Verschwinden der Linie auf der Platte hervor.

Würde eine auch nur leichte Erschütterung der Oberfläche *O* unmittelbar nach dem Einschlagen des Geschosses in das Rohr stattgefunden haben, so hätte sich folglich, da wir zugleich den Einschussmoment wieder durch ein Funken-

ld *α* markirten, auf der Negativplatte eine gerade schwarze
nie ergeben müssen, welche ca. $^3/_4$ Stimmgabelschwingungen
ater *α* eine Verbreiterung aufgewiesen und dann nach
. 1,7 Stimmgabelschwingungen aufgehört hätte; thatsächlich
gab sich keine Verbreiterung der sehr scharfbegrenzten Linie.

Diese sämtlichen Aufnahmen beweisen jedenfalls das Eine,
ss *die Schallwelle nicht die Ursache* der Explosion sein kann,
s bleibt somit nichts anderes übrig als anzunehmen, dass
ese Wirkung der Hauptsache nach auf einer derartigen
*bertragung der Bewegungsenergie des Geschosses auf den durch-
hossenen Körper*[1]) besteht, dass dieser Körper selbst *trans-
torisch fortbewegt* wird, je nach den Umständen mehr oder
eniger in Teile getrennt. Das Geschoss giebt einen Teil
iner kinetischen Energie den nächstliegenden Teilen des
örpers ab, diese einen Teil ihren Nachbarn etc. Danach
äre der Vorgang sehr ähnlich demjenigen beim Zerreissen
s Körpers durch eine Sprengladung, nur mit dem Unter-
hied, dass die Massenteile ihre Beschleunigung beim Durch-
hiessen durch den Stoss des Geschosses, beim Sprengen
urch den Druck der erzeugten Gase erhalten.

Ist diese Auffassungsweise zutreffend, so müssen sich die
rschiedenen Umstände der Explosionswirkung damit erklären
ssen:

Die Seitenwirkung — denn um diese, als das auffallendste
a der Sache, handelt es sich vor allem — ist um so kräftiger:

1. Je *directer die Uebertragung* der kinetischen Energie
s Geschosses ist, je mehr Teile des durchschossenen Körpers

1) Diese Auffassungsweise scheint zuerst von Delorme, Beck und
ocher ausgesprochen worden zu sein und ist seitdem unter den Be-
ichnungen „hydraulische" oder „hydrodynamische" Druckwirkung oder
tosswirkung" oder „Keilwirkung" in mehreren Darstellungen zur Geltung
langt; vgl. insbesondere den schon öfters erwähnten Bericht der
edicinalabteilung und die Arbeit von v. Obermayer, ferner Köhler,
ie modernen Kriegswaffen, Berlin 1897; H. Kurlbaum, Monatshefte
r deutsch. Versuchsanstalt für Handfeuerwaffen, 29. April 1899 und
riegstechn. Zeitschrift 3. 6. Heft. p. 279. 1900. Dabei ist zu bemerken,
ss keineswegs in allen Darstellungen die verschiedenen Theorien, von
nen oben die Rede war, genügend scharf auseinander gehalten sind
d dass wir uns mit der „Berechnung der hydrodynamischen Druck-
rkung" im Anhang des Berichtes der Medicinalabteilung nicht in allen
ilen einverstanden erklären können.

also direct von dem Geschoss getroffen werden. In der That lässt sich *dieselbe* Masse (Wasser oder feuchter Thon) sowohl in solcher Form anordnen, dass die ganze Masse heftig explodirt als auch so, dass von einer Explosion kaum geredet werden kann. Im ersteren Fall wird die Masse möglichst in nächster Nähe der Schusslinie, und im zweiten möglichst senkrecht zu derselben verteilt werden (vgl. Fig. 9). Dass in der Nähe des Schusscanals die Seitenwirkung am grössten ist, ist durch zahlreiche Versuche, z. B. der kgl. preuss. Medicinalabteilung, genügend erhärtet.

2. Handelt es sich um gleiche Massen und wird die Anordnung so getroffen, dass gleiche Procente der Geschossenergie etwa 100 Proc. übertragen werden (d. h. dass das

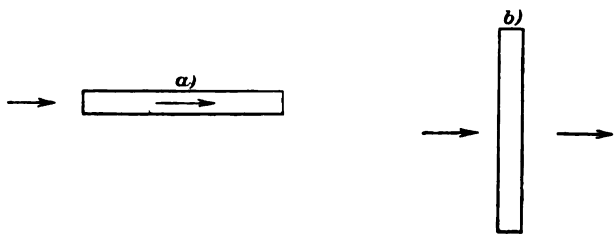


Fig. 9.

Geschoss gerade stecken bleibt), so ist die Seitenwirkung um so grösser, je weniger von dieser Energie zur Ueberwindung der *Cohäsionskräfte* verwendet werden muss. Ist in der That unter den erwähnten Bedingungen die Wirkung gegen Wasser eine sehr energische, so ist sie gegen dicken Leim geringer, gegen Holz sehr gering. Die Umhüllung mit Tuch etc. kann die Explosion leicht ganz aufheben.

3. Wächst die Seitenwirkung mit Verminderung der äusseren und inneren *Reibung* des durchschossenen Körpers. Füllten wir die oben erwähnte, 1 m lange gusseiserne Röhre mit Wasser, so war die Wirkung eine sehr kräftige. Bei Füllung mit trockenem Sand von annähernd gleicher Masse liess die Reibung der scharfkantigen Quarzteile eine solche Wirkung kaum aufkommen.[1]) Dabei wurden beide Male

1) Auch bei Anwendung eines mit trockenem Sand gefüllten Blechcylinders von der p. 248 angegebenen Construction war die Explosion nahezu Null, obgleich in diesem Fall die gesamte Geschossenergie an das

0 Proc. der Geschossenergie abgegeben und beide Male war s Geschoss stark deformirt bez. kaum mehr zu finden. i Anfeuchtung des Sandes tritt die Wirkung mehr und mehr eder hervor, je mehr der Sand mit Wasser versetzt wird. s Wasser wirkt also hier ähnlich, wie die Schmiermittel ischen Lager und Axe auf Verminderung der inneren Reibung.

4. Denkt man sich die zu durchschiessende Masse $ABCD$ gl. Fig. 10) so um die Schusslinie *1*, *1* herumgelagert, dass ihr das Geschoss ganz zur uhe kommt und denkt sich e Masse grösser und grösser wählt, also $A_1\,B_1\,C_1\,D_1$, dann $B_2\,C_2\,D_2$ etc., so muss, unserer orstellungsweise zur Folge, die eschleunigung, welche der in ewegung zu setzenden Masse teilt wird, kleiner und kleiner erden. Dies ist auch der Fall; nn wenn die Masse *sehr* gross, eoretisch unendlich wird, so itt bekanntlich keine Exploonswirkung nach der Seite hin n, nur aus dem Einschussloch wird eine Garbe von Teilchen ch dem Gewehr zu in Bewegung gesetzt, infolge des Rückosses an der Masse der übrigen.

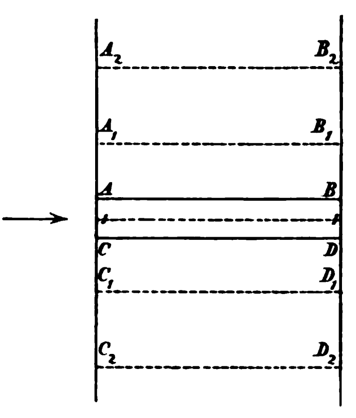


Fig. 10.

Dies führt uns zu der Besprechung des Falles, wo nur n einer teilweisen Explosion durch den Schuss gesprochen rden kann, insbesondere zu der Erklärung der *Form der öhlung*, welche das Geschoss erzeugt.

Wird in eine *sehr grosse Masse*, z. B. aus feuchtem Thon schossen, so zeigt sich nachher, am besten durch Ausgiessen it Gyps, ein Hohlraum von der Figur 11. Das Einschuss-

---

fäss, bez. an den Sand abgegeben wurde, während es bei Anwendung n Wasser, vgl. oben, nicht der Fall war. Das 6 Millimetergeschoss n fast 800 m/sec Anfangsgeschwindigkeit war nämlich nicht im stande, nur 15 cm lange Sandschicht zu durchdringen; das Gefäss wurde ht zerrissen; die Ausschussmembran blieb intact; unmittelbar nach n Schluss fühlte sich der Sand heiss an; darin aufgefundene Stücke s Geschossstahlmantels waren blau angelaufen.

loch ist kraterförmig erweitert und von einem Durchmesser, der erheblich grösser ist als derjenige des Geschosses (ausgenommen, wenn längs AB ein Widerstand, z. B. eine Holz- oder Blechwand angebracht ist, welche das Herausschleudern der Thonteilchen hemmt); der Rand ist aufgeworfen. Dahinter folgt eine mächtige Erweiterung des Raumes, dieser verengt sich dann mehr und mehr, schliesslich bis zum Durchmesser des gestauchten Geschosses. (Diese Höhlung schliesst sich z. B. bei Gummi wieder fast vollständig durch die Elasticität, bei Wasser schliesst sie sich durch das Gewicht, abgesehen

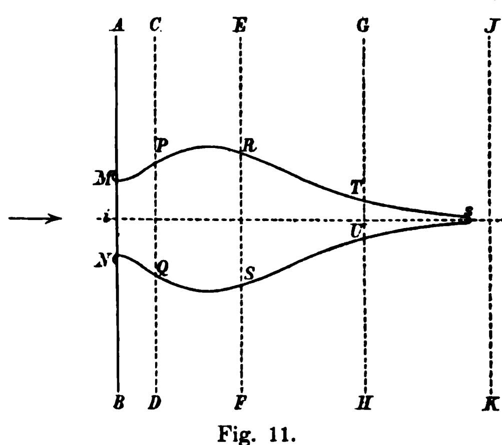


Fig. 11.

davon, dass am Einschuss MN eine Wassergarbe austritt.) Wird die Thonmasse längs CD, EF, GH etc. durchgeschnitten, sodass hier Luftschichten vorhanden sind, so ist die Höhlung von ähnlicher Form, nur dass bei PQ, RS, TU wegen des geringeren Widerstandes Ausstülpungen eintreten.

Zugleich giebt die Figur 11 (zwar nicht in quantitativer, aber in qualitativer Hinsicht) das typische Resultat für die Form des Durchschussloches in *Platten*, welche *ganz* durchschossen werden: denkt man sich nämlich nur die Platte $ABCD$ von verhältnismässig geringer Dicke (aber genügend grosser Höhe und Breite), so ist bekanntlich der Ausschuss PQ grösser, als der Einschuss MN, [natürlich beiderseits mit aufgeworfenem Rand; ist aber speciell am Ausschuss PQ eine Holz- oder Blechwand angebracht, so ist der Rückstoss der Teilchen verhältnismässig grösser, als die directe Stosswirkung, folglich

t dann der *Einschuss*krater mächtiger, als der Ausschuss]).[1])
Vird die Platte entsprechend grösser gewählt, etwa $ABEF$, ann $ABGH$ etc., so ist der (wieder mit aufgeworfenen ändern versehene) Ausschusskrater RS, TU etc. schliesslich leich und kleiner, als der Einschuss MN; dazwischen findet ch dann der erweiterte Hohlraum.

Wie bei der Bildung derartiger Durchschusslöcher und ushöhlungen, bez. bei den Explosionen die translatorische ewegung der Massenteile im einzelnen vor sich geht, darüber iben unsere Aufnahmen einigen Aufschluss; stets scheinen ch die Massen mit den grössten Beschleunigungen nach denigen Richtungen in Bewegung zu setzen, in welchen der 'iderstand, einschliesslich desjenigen Widerstandes, der von ır Trägheit der Massen selbst herrührt, am kleinsten ist. lle diese Erscheinungen haben ihre mechanischen Analogien den Wirkungen von Sprengladungen, wobei ja ebenfalls die ilchen der Substanz mechanisch fortbewegt werden und bei ebenfalls die Krater sich derart bilden, dass ihre Axen die Richtungen der kleinsten Widerstandslinien fallen. ähnliches gilt wohl auch für die Wirkungen der elektrischen ınken.

Auf Grund hiervon und mittels der empirischen Gesetze r den Widerstand von Substanzen gegenüber von ein- und ırchdringenden Körpern die im Vorhergehenden nur qualitiv besprochene Explosivwirkung auch in quantitativer Hinsht experimentell und theoretisch zu erforschen, würde eine itere, lohnende Aufgabe bilden.

Stuttgart, Physikal. Institut der Techn. Hochschule.

1) Ueber Versuche dieser Art vgl. A. v. Obermayer, l. c.

(Eingegangen 21. Juli 1900.)

8. *Helmholtz' Pendelunterbrecher;* *von M. Th. Edelmann.*

Genannter Apparat wird bekanntlich bei einer Reihe der interessantesten elektrischen Messungen gebraucht, deren Ausführung man in Heydweiller's Hülfsbuch für die Anleitung elektrischer Messungen in Kürze erläutert findet. Genannte Messungen bezwecken: die Untersuchung der Schwingungen grosser Frequenz (alternirende Condensatorentladungen); die Bestimmung der Selbstinductionscoefficienten vermittelst Capacitäts- und Zeitbestimmung; die Capacitätsvergleichung durch Vergleich der Elektricitätsmengen bei gleichem Potentialunterschied; eben dieses durch Bestimmung der Periode alternirender Entladungen; die Bestimmung der Dielektricitätsconstante nach Cohn und Bouty etc.

Die Einleitung zur Construction dieses Apparates findet sich in einer Wippe, die Helmholtz[1]) beschreibt. Auch ist die Constructionsvorschrift für den Pendelunterbrecher, wie er jetzt in Gebrauch steht, vollkommen gegeben worden.[2])

Beistehende Fig. 1 zeigt jene Form der mechanischen Ausführung, in welcher der Apparat seit einigen Jahren in meinen Werkstätten angefertigt wird. Zwischen zwei Lagerkörpern FG, die durch drei Säulen mne miteinander verbunden sind, schwingt an einem Gestänge das schwere Schmiedeeisenprisma A und zwar um eine cylindrische Welle, die auf zwei Paar Frictionsrollen gelagert ist, von welchem m in der Figur allein zum Vorschein kommt. Das Prisma A kann an den Elektromagneten E angehängt werden und das Pendel fängt an zu schwingen, wenn hier der Strom unterbrochen wird, wobei es mit den beiden weit unter dasselbe hervorragenden Klinken hk gegen zwei Contactmechanismen stösst.

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 83. p. 515.
2) Verhandl. des nat.-hist.-med. Vereins Heidelberg 5. p. 27. 186

welche in dem Moment des Getroffenwerdens Stromkreise öffnen. Den Zeitunterschied zwischen dem Eintritt der ersten bis zur zweiten Auslösung verändert man durch die Mikrometerschrauben $p\,q$; da diese zwei Mikrometerschrauben je einen Schlitten bedienen, auf welchem einer der Contacte befestigt ist, so können letztere längsseitig zu einander verschoben werden.

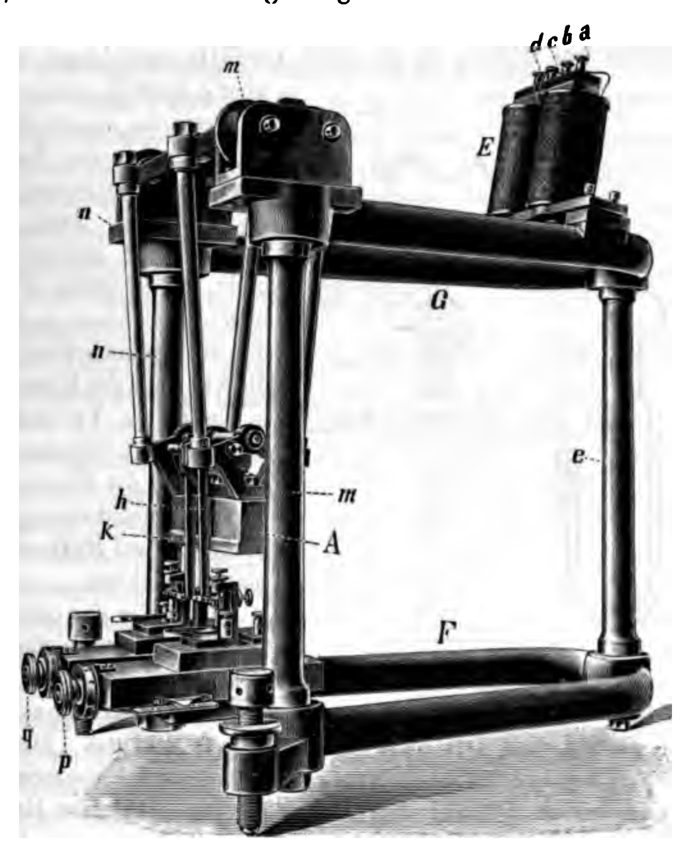


Fig. 1.

Die Mechanik der gewöhnlich gebrauchten stromöffnenden uslösewerke zeigt Fig. 2. Eine (k) der Klinken (mit Achat elegt) kommt in der Richtung des Pfeiles heran und trifft n der Spitze der Schraube a den Hebel b, denselben aus der ezeichneten Anfangslage nach vorwärts schlagend. An die Velle c des Hebels sind zwei Flächen $d\,f$ angefeilt; Feder g

drückt auf die von beiden Flächen gebildete Ecke *h*, wodurch in gezeichneter Lage der Hebel *b* gegen die Contactschraube *m* fest genug angedrückt wird. Trifft nun die Klinke *k* den Hebel *b*, so schnellt sie denselben um 90° herum, worauf nunmehr die Feder *g* auf der Fläche *f* ihre Rast findet; es tritt also das Ende *a* des Hebels dem ausschwingenden Pendel nicht mehr in den Weg; sollte dies dennoch der Fall sein, so gleitet die Klinke, da sie nach vorwärts ausschlagen kann, über *a* hinweg, ohne etwas zu zerstören. Zu erwähnen ist bezüglich der Skizze, dass der Hebel *b* einerseits und Feder *g* samt den Flächen *f d* andererseits nicht in derselben Ebene liegen. Contact *m* steht mit der Klemmschraube *B*, die Axe *c* mit der Klemme *A* in leitender Verbindung. Der zweite Contactmechanismus für die Klinke *h* ist ein Spiegelbild des ersten; beide sind auf Hartgummiplatten montirt.

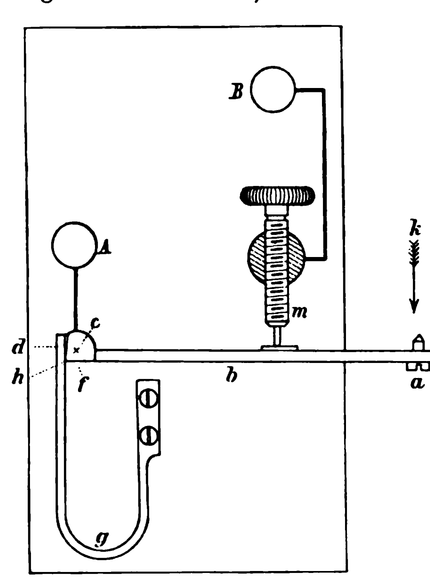


Fig. 2.

An Stelle des oben geschilderten *stromöffnenden* Schlüssels kann auf den Schlitten *q* der in Fig. 3 abgebildete Mechanismus gesetzt werden, mit dem sich ein Stromkreis *schliesst.* Die mit *a b m c d f k g* bezeichneten Apparatteile bleiben dieselben wie vorhin; jedoch ist auf den Hebel *b* eine stählerne Rast *n* aufgeschraubt, gegen welche sich eine Klinke *p*, um Axe *r* drehbar und durch Spiralfeder *s* gezogen, anlegt. Trifft das Pendel die Schraube *a*, so fällt *p* über *n* herunter, der Contact *p q* kommt zu stande, wodurch ein zu den Klemmschrauben *C D* geführter Stromkreis geschlossen wird. Die Correctionsschrauben *M* und *Q* besorgen die Tiefe der Einklinkung *pn* und die Einstellung *p q*, wodurch die Zeit, welche vom Moment des Pendelstosses gegen *a* bis zum Moment des

Stromschlusses verläuft, auf einen sehr kleinen constanten Betrag herabgesetzt werden kann.

Vor jedem Versuch müssen selbstverständlich der Strom im Elektromagneten E (Fig. 1) wieder geschlossen, das Pendel emporgehoben, sowie alle Contactmechanismen in die Anfangslage zurückgebracht werden. Im Folgenden möchte ich einige Arbeiten anführen, welche man mit dem Apparate machen kann und welche dessen Vorzüglichkeit beweisen.

Vor allen Versuchen mit dem Helmholtzpendel erscheint als der naheliegendste die genaue *Bestimmung des Zeitwertes der Contactabstände.* M. Radaković-Innsbruck hat[1]) eine Methode für Messung kleiner Zeitdauern veröffentlicht, welche sich sehr gut zur Anwendung des Helmholtzpendels eignet. Radaković benutzt[2]) die Entladung eines Condensators durch inductionsfreien Widerstand dazu, die Geschwindigkeit moderner Infanteriegeschosse innerhalb sehr kleiner Strecken

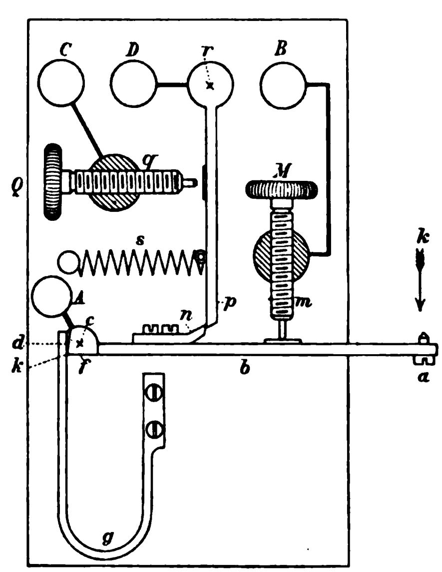


Fig. 3.

(nur 8,5 cm) ihrer Flugbahn auszumessen; er lässt, um die Messung einzuleiten, von der Gewehrkugel zwei hintereinander stehende Drahtnetze durchreissen. Diese interessante Arbeit hat mich veranlasst, mit derselben Methode die Bestimmung jener Zeitdauer vorzunehmen, die zwischen dem Oeffnen der beiden Contacte am Helmholtzpendel vorübergeht (Bestimmung der Zeitconstante der Mikrometerschrauben).

1) M. Radaković, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 109. Abt. IIa. 1900.

2) Nach dem Vorgange von Sabine, Phil. Mag. 5. p. 337; R. Hiecke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 96; I. Klemenčič, c. 104.

Radaković macht bezüglich der Ausführung seiner Messungen folgende Angaben, welche ich mit Berücksichtigung ihrer vorliegenden Verwendung (Contacte statt der Drahtnetze und Klinken *h k* statt des Geschosses) nur in einigen Wörtern modificirt habe.

„Die Entladung eines Condensators durch einen inductionsfreien Leiter verläuft nach dem Gesetze

$$(1) \qquad q = q_0 \cdot e^{-\frac{t}{R.C}}.$$

In dieser Gleichung bedeuten: q_0 die Elektricitätsmenge in einem Condensator vor dem Beginn der Entladung, q die

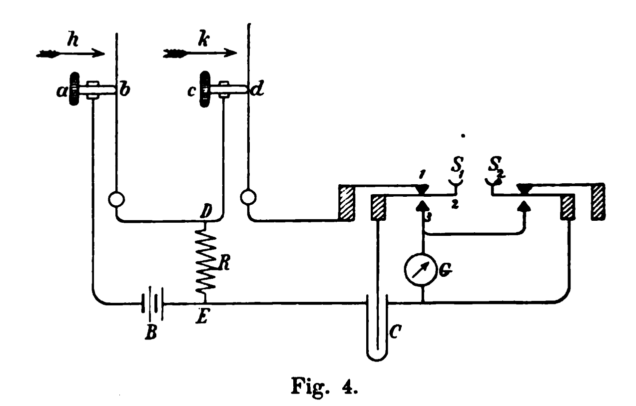


Fig. 4.

nach Verlauf der Zeit t noch in dem Condensator zurückgebliebene Menge, R der Widerstand der Leitung und C die Capacität des Condensators. Das hierbei in Anwendung kommende Stromlaufschema ergiebt sich aus der beistehenden Fig. 4. In derselben bedeutet B eine Stromquelle, R einen grösseren *inductionsfreien* Widerstand (Stöpselrheostat), C den Condensator und G ein empfindliches ballistisches Galvanometer. $\overline{a\,b}$ und $\overline{c\,d}$ sind die Contactmechanismen, welche durch die Klinken *h k* nacheinander aufgeschlagen werden. $S_1\,S_2$ ist ein „hochisolirter Doppelschlüssel".[1]) Die Contacte 1 und 2 berühren sich in der Ruhelage, 2 und 3 aber sind offen; der Condensator C liegt an der Stromquelle B und ladet sich zu

1) Nr. 2366 des Apparatverzeichnisses von Edelmann's Werkstätte.

nem Potentiale, welches die Enden D und E des Widerandes R besitzen. Drückt man auf den Schlüssel S_1, so hört r Contact $\overline{1,2}$ auf; es schliesst sich $\overline{2,3}$ und der Condensator gt sich an das Galvanometer G, worauf man die Anfangsdung q_0 aus der Elongation die Schwingung bestimmen kann. ach diesem Vorversuche schliesst man wieder $\overline{1,2}$, wodurch an den Condensator an die Enden des Widerstandes R an;t. Nun erfolgt die Function des Pendels. Sobald das Pendel n Contact $\overline{ab}$ öffnet, ist die Stromquelle B von dem Consator getrennt, und die Entladung verläuft durch R hinrch solange, bis sie durch Oeffnen des zweiten Contactes $\overline{cd}$ nemmt wird. Man schliesst nun sofort durch Niederdrücken n S_1 den Contact $\overline{2,3}$ und verbindet hierdurch den Condenor zum zweitenmal mit dem Galvanometer, dessen Ausschlag nmehr die Restladung misst. Aus den Werten q_0 und q nn jetzt die Zeit aus der oben gegebenen Formel berechnet rden". Der zweite Schlüssel S_2 dient nur zum Kurzschliessen s Galvanometers, wodurch dessen Schwingungen unter der raussetzung, dass man ein d'Arsonvalgalvanometer[1]) zu den rsuchen benutzt, sofort gedämpft werden.

Als Beispiel für solche Messungen mögen folgende Reltate dienen: Die Capacität des verwendeten Condensators trug 0,5 Mikrof.; R war 3000 Ohm; als Stromquelle dienten rei kleine Accumulatorenzellen. Der Anfangsausschlag, welcher entspricht, war 116,6 Doppelmillimeter (bei 1250 mm Scalenstand). Wurde der Contact p gegen den Contact q um einen hr kleinen Betrag verschoben, so war nach der Function s Pendels eine Elektricitätsmenge im Condensator vorhanden, lche den Ausschlag 114,2 mm veranlasste; von da ab wurden e Contacte successive je um einen vollen Umgang des hraubenmikrometers voneinander entfernt, was die in der eiten Columne angegebenen Ausschläge hervorbrachte. In r dritten Columne sind die zugehörigen, mit Gleichung (1) rechneten Differenzen eingetragen, um welche die Zeit sich rmehrt, welche einer ganzen Umdrehung der Mikrometermmel entspricht.

---

1) Hierzu eignen sich am besten Nr. 1200, 1205 oder 1210 des paratverzeichnisses von Edelmann's Werkstätte.

Anzahl der Umdrehungen der Schraube	Ausschlag in 2 mm	Zeitwerte der Umdrehung der Schraube in sec
q_0	116,6	
		0,0000311″
0	114,2	
		0,0001551
1	105,0	
		0,0001564
2	92,8	
		0,0001569
3	83,6	
		0,0001571
4	75,3	
		0,0001547
5	67,9	
		0,0001548
6	61,2	
		0,0001580
7	55,1	
		0,0001584
8	49,1	
		0,0001563
9	44,7	
		0,0001551
10	40,3	
	Mittel:	0,0001563″

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass die Zeitdauer, welche beansprucht wird bis das Pendel von dem einen bis zum anderen Contactmechanismus gelangt, im Mittel um 0,0001563″ für jede Trommelumdrehung wächst und dass eine sehr gute Uebereinstimmung mit dem Mittelwerte (grösster Fehler 0,0000021″) vorhanden ist.

Um die Richtigkeit obiger Ziffern zu prüfen, kann man folgendermaassen experimentiren: Man stellt sich vor allem ein Schnurpendel (kleine Messingkugel an Coconfaden) her, welches bei gleicher Elongation wie das Helmholtzpendel auch die gleiche Schwingungsdauer hat. Für dasselbe fand sich die Länge von 282 mm; es war also der Schwingungspunkt des Pendels von seiner Drehaxe $r = 282$ mm entfernt. Wenn das Eisenprisma *A* (Fig. 1) am Elektromagneten *E* hängt, denke man sich eine Horizontalebene durch jene Punkte der Klinken *h k*, mit welchen sie fallend die Spitzen der Schrauben *a* (Fig. 2) berühren. Ferner denke man sich durch den Punkt *a* bei Ruhelage des Pendels eine zweite Horizontalebene gelegt; der Abstand beider Ebenen ergab sich zu $h = 316{,}1$ mm. Der Abstand des Punktes *a* von der Drehaxe des Pendels war $l = 379{,}5$ mm; vermittelst eines Comparators stellte sich end-

h fest, dass ein Umgang der Mikrometerschraube die Länge
ı $s = 0{,}4472$ mm hatte.

Der Schwingungspunkt des Pendels fällt demnach von einer
he $h.r/l$ herab; er erhält dadurch eine Geschwindigkeit von
$\overline{g.(h.r/l)}$; diese Geschwindigkeit ist für den Auslösemecha-
mus nicht im Schwingungspunkt, d. h. im Abstande r wirk-
ı, sondern an einem Hebel, der die Länge l besitzt; also
die Geschwindigkeit, mit welcher die Contactmechanismen
roffen werden

$$\frac{l}{r}\sqrt{2g\cdot\frac{h.r}{l}} \quad \text{oder} \quad \sqrt{2gh\cdot\frac{l}{r}}\,.$$

Diese Geschwindigkeit ist, wenn die Contacte um eine
raubenumdrehung gleich s voneinander entfernt sind, durch
ə Zeitdauer t wirksam

$$t = \frac{s}{\sqrt{2gh\frac{l}{r}}}\,.$$

Setzt man in diese Gleichung obige Zahlenwerte ein, so
iebt die Rechnung

$$t = 0{,}0001574'',$$

e Zahl, die mit der durch Condensatorentladung gefundenen
001563 vortrefflich übereinstimmt.

Wird der Contact Fig. 3 für Stromschluss in Gebrauch
ommen, dann kann die Zeitdauer bestimmt werden zwischen
n Moment des Stromschlusses und dem Moment der Strom-
nung durch den zweiten Contact. Da der Zeitwert der
krometerschrauben bereits durch die oben angegebenen Ver-
he bekannt ist, so handelt es sich hier nur um die Auf-
hung des Nullpunktes der Scala vom Stromunterbrecher
ı man den ersten Contact an Ort und Stelle lässt). Man
lle den Mechanismus Fig. 3 bezüglich des Eingriffes pu und
Fallhöhe pq nicht *allzu* fein ein, weil sonst keine sichere
nction vorhanden ist. Dann schaltet man in ein und den-
ben Stromkreis ein empfindliches Galvanometer, beide Con-
te und eine Stromquelle hintereinander und verschiebt den
omöffnenden Contact gegen den anderen so, dass die Aus-
läge im Galvanometer soeben verschwinden — mit anderen
orten, dass der Moment der Stromöffnung an den des Strom-

schlusses ganz herangerückt ist. Man wird sich überzeugen, dass die mit einer Genauigkeit von ± 0,01 Trommelumdrehung gleich 0,000003″ geschehen kann. Die Zeit, welche vergeht vom Moment des Pendelstosses bis zum Stromschluss der Vorrichtung (Fig. 3), ist je nach Feinheit der Einstellung natürlich sehr verschieden; eine sehr gute Function des Apparates erhielt ich bei einer Zeitdauer von 0,0007″, wobei der Nullpunkt des zweiten Contactes etwa vier Trommelumdrehungen gegen den ersten verschoben ist.

München, Phys.-mechan. Institut.

(Eingegangen 12. August 1900.)

9. *Ueber die Spectralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins; von O. Lummer und E. Jahnke.*

1. Einleitung.

Die spectrobolometrischen Versuche von Lummer-Prings-
›im[1]) über die „schwarze" Strahlung sind von M. Thiesen[2])
ırch eine Formel wiedergegeben worden, aus welcher folgt,
ss die Energie jeder Wellenlänge mit wachsender Temperatur
›er alle Grenzen wächst. Dagegen bestätigen die Versuche
n Paschen[3]) und Paschen-Wanner[4]) über die schwarze
rahlung die Richtigkeit der Formel von W. Wien[5]), nach
›lcher die Energie jeder Wellenlänge bei wachsender Tem-
ratur sich einer *endlichen* Grenze nähert.

Lange vorher hatte schon W. Michelson[6]) auf Grund
›lecularthéoretischer Vorstellungen mit Hülfe des Maxwell-
›ltzmann'schen Verteilungsgesetzes eine allgemeine Spectral-
›ichung hergeleitet, die er durch die Langley'schen Ver-
:he für erwiesen hielt. Auch diese sagt aus, dass die Energie
er homogenen Strahlung mit wachsender Temperatur über
ə Grenzen wächst.

Da W. Wien seine Spectralgleichung ebenfalls aus dem
ıxwell'schen Gesetz herleitet, und doch zu einem principiell

---

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. ›ellsch. 1. p. 23—41 u. p. 215—235. 1899; Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 214—215. 1899; 20. p. 148—150. 1900.

2) M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 37. O.

3) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin ‹05—420 und p. 959—976. 1899.

4) F. Paschen u. H. Wanner, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Berlin p. 5—11. 1899; H. Wanner, Ann. d. Phys. 2. p. 141—157. 1900.

5) W. Wien, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 55—62. 1893; Wied. Ann. 52. p. 132—165. 1894.

6) W. Michelson, Journ. Soc. Phys.-chim. russe 19. p. 79. 1887; ım. de Phys. (2 ser.) 3. p. 467—479. 1887; Phil. Mag (5) 25. p. 425. 1888.

so verschiedenen Resultat gelangt, so stellen wir uns die Aufgabe, die von Michelson und Wien gemachten Hypothesen kritisch zu beleuchten und gleichzeitig die Frage zu beantworten, wie die Michelson'schen Hypothesen abzuändern sind, wenn sie zur Thiesen'schen Formel führen sollen. Dabei gelangen wir schliesslich zu einer allgemeinen Formel, welche die bisherigen als specielle Fälle umfasst.

2. Die Theorien von Michelson und W. Wien.

Um das Maxwell'sche Verteilungsgesetz anwenden zu können, wählt Michelson die wahrscheinlichste Verteilung der Geschwindigkeiten von durchschnittlich gleichen Amplituden zum Ausgangspunkt. Er betrachtet den schwarzen Körper als einen, bei dem die Atome verschiedener Molecüle sich beeinflussen, wie diejenigen ein und desselben Molecüls, bei dem also der Molecularverband aufgelöst ist. Indem Michelson die Atomschwingungen in unendlich kleinen elastischen Hohlkugeln vom Radius ϱ vor sich gehen lässt, führt er das Problem auf dasjenige des elastischen Stosses zurück und erhält unter Benutzung der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Beziehung:

$$(1) \qquad \tau = \frac{4\varrho}{v},$$

wo τ die Schwingungszeit der ausgesandten Welle, v die momentane Geschwindigkeit des Atoms und ϱ eine Constante bedeutet. Die dem Geschwindigkeitsbereich zwischen v und $v + dv$ entsprechende Strahlungsenergie wird proportional gesetzt der Anzahl der Atome desselben Geschwindigkeitsbereiches, also nach Maxwell:

$$(2) \qquad (k\,m)^{3/2}\, e^{-k m v^2}\, v^2\, d v,$$

wo

$$k = \frac{2}{3}\,\frac{1}{m\,\overline{v^2}}.$$

Nach Analogie mit der kinetischen Gastheorie wird gesetzt:

$$(3) \qquad m\overline{v^2} = \text{const.}\ T,$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet.

Ausserdem setzt Michelson die Strahlungsenergie einer 'unction der lebendigen Kraft $\psi(v^2)$ und einer Function der emperatur $f(T)$ proportional. Er erhält so unter Anwendung s Stefan-Boltzmann'schen Gesetzes über die Gesamtrahlung:

$$E = C T^{3/2} \lambda^{-6} e^{-\frac{c}{\lambda^2 T}}. \qquad)$$

a diese Formel zu der falschen Beziehung:

$$\lambda_m^2 T = \text{const.}$$

hrt, hat W. Wien unter Benutzung seines Verschiebungssetzes:

$$E = T^5 \varphi(\lambda . T) \qquad)$$

e Michelson'sche Hypothese (1) in die folgende

$$\frac{\text{const.}}{v} = \sqrt{\lambda} \qquad)$$

geändert.

Ausserdem sucht W. Wien die Verwertung des Maxwell'ien Gesetzes (2) und der Hypothese (3) dadurch plausibler machen, dass er ein *Gas* als strahlenden Körper zu Grunde ;t. Da aber das Verschiebungsgesetz (5) nur für einen ıwarzen Körper gültig ist, macht W. Wien die Strahlung des ses dadurch zu einer schwarzen, dass er es in einen Hohlım mit vollkommen spiegelnden Wänden einschliesst. Indem . Wien mit Michelson die ferneren Hypothesen macht, dass Strahlungsenergie erstens einer Function der lebendigen aft, zweitens der Maxwell'schen Anzahl proportional ist, angt er zu der Formel:

$$E = C \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}. [1]$$

---

1) Zu dieser Formel ist neuerdings auch Max Planck geführt 'den, indem er von der elektromagnetischen Lichttheorie ausgeht und Wechselwirkung von Resonatoren in einem von vollkommenen Spiegeln geschlossenen elektromagnetischen Felde berechnet. Vgl. Sitzungsber. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1897 bis 1899; Ann. d. Phys. 1. 9—122. 1900.

3. Bedenken gegen W. Wien's Theorie.

Zunächst ist gegen Wien's Deduction folgender Einwand zu erheben. Wie schon Lummer-Pringsheim[1]) betont haben, ist in einem Hohlraum mit vollkommen spiegelnden Wänden die Strahlungsintensität unabhängig von der sowohl im Raum- als im Zeitelement vorhandenen Anzahl von Molecülen gleicher Geschwindigkeiten. Hiermit verliert die Ableitung den Boden, auf dem allein die zweite Hypothese von der Maxwell'schen Anzahl anwendbar ist.

Aber auch abgesehen von diesem Einwand macht die Wien'sche Herleitung *unbewiesene Voraussetzungen.*[2]) W. Wien will mit Michelson die Strahlungsenergie proportional der Maxwell'schen „Anzahl" setzen. In Wirklichkeit wählt er sie proportional der Grösse:

$$(7) \qquad v^2 e^{-\frac{v^2}{T}} d v,$$

wobei er stillschweigend den Factor const. $(k m)^{3/2} = T^{-3/2}$ fortlässt. Hätte W. Wien diesen Factor beibehalten, so wäre er zu der Formel gelangt:

$$(8) \qquad E = C(\lambda T)^{-3/2} \lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}},$$

welche für $T = \infty$ die Energie zu Null werden lässt.

Vielleicht hat sich W. Wien bei seiner Herleitung durch folgenden Gedankengang leiten lassen. Das Wien'sche Ver-

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 23—41. 1899. Ausführlicheres in O. Lummer's Referat „Sur le rayonnement des corps noirs", Intern. Congress zu Paris 1900.

2) Kurz vor Abschluss dieser Arbeit erschien eine Notiz Lord Rayleigh's (Phil. Mag. 49. p. 539. 1900), in der er die Folgerung der Wien'schen Formel

$$\lim_{T = \infty} E = \text{endlich}$$

trotz der Bestätigung durch die Paschen'schen Versuche für physikalisch unwahrscheinlich erklärt. Auch ihm scheint die Wien'sche Herleitung nicht zwingend, denn er sagt „viewed from the theoretical side the result appears to me to be little more than a conjecture". Er ersetzt die Wien'sche Formel durch die folgende:

$$E = C T \lambda^{-4} e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

iebungsgesetz (5) erheischt lediglich die Kenntnis der Energie-rteilung für nur *eine* Temperatur, da sie dann für jede be-bige zu berechnen ist. Nun führt thatsächlich bei con-ntem T das Maxwell'sche Gesetz zur Energieverteilung r zu diesem T gehörigen Isotherme. Würde man demnach it Wien vom Ausdruck (7) ausgehen, so könnte man meinen, s seine Formel (6) die Energieverteilung für alle Isothermen iedergiebt.

So überzeugend diese Ueberlegung auch klingt, so lässt e sich doch nicht aufrecht erhalten. Denn man muss zum eichen Resultat gelangen, ob man von Isotherme zu Isotherme ler von Isochromate zu Isochromate übergeht. Die Wien'-he Spectralgleichung würde die Energieverteilung allgemein ır dann darstellen, wenn man zu ihr auch gelangte, falls an von einer *Isochromate* ausginge und auf diese das Wien'-he Verschiebungsgesetz anwendete. In diesem Falle, wo die 'ellenlänge constant ist, darf in dem Maxwell'schen Aus-uck $T^{-3/2}$ sicher nicht fortgelassen werden. Dann aber ge-ngt man, wie oben gezeigt, notwendig zur unrichtigen Glei-ung (8).

4. Herleitung einer brauchbaren Spectralgleichung.

Unter Benutzung des Maxwell'schen Gesetzes und der ypothese, dass die Energie proportional ist einer Function r lebendigen Kraft, kommt man, wie wir jetzt zeigen wollen, r dann zu einer brauchbaren Spectralgleichung, wenn man schon von Michelson gemachte Hypothese wieder ein-hrt, dass die Strahlungsenergie proportional $f(T)$ ist.

Es ergiebt sich zunächst:

$$E = T^{-3/2} f(T)\, v^2\, \psi(v^2)\, e^{-\frac{v^2}{T}}.$$

t Hülfe der Wien'schen Hypothese (1') wird:

$$E = T^{-3/2} f(T)\, F(\lambda)\, e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

s Wien'sche Verschiebungsgesetz führt sodann zu folgender stimmung der unbekannten Functionen:

$$T^{-3/2} f(T) = T^{5-\mu},$$

$$F(\lambda) = C \frac{1}{\lambda^\mu},$$

sodass:

$$E = C T^{5-\mu} \lambda^{-\mu} e^{-\frac{c}{\lambda T}}, \tag{10}$$

wo C und c Constanten sind und μ jede positive Zahl $\leqq 5$ bedeutet.

Diese Formel geht für $\mu = 5$ in die Wien'sche, für $\mu = 4{,}5$ in die Thiesen'sche und für $\mu = 4$ in die Rayleigh'sche über.

Da die Lummer-Pringsheim'schen Beobachtungen durch $\mu = 4{,}5$, die Paschen-Wanner'schen durch $\mu = 5$ dargestellt werden, so führen die ersteren zur Folgerung:

$$\lim_{T=\infty} E = \infty,$$

die letzteren zu der Folgerung:

$$\lim_{T=\infty} E = \text{endlich}.$$

Dieser principielle Unterschied würde verschwinden, falls es möglich wäre, die Lummer-Pringsheim'schen Versuche ebenfalls durch eine Formel darzustellen, bei der T nicht als Factor auftritt.

Thatsächlich giebt es eine solche Formel. Sie lautet:

$$E = C' T^5 (\lambda T)^{-\mu} \cdot e^{-\frac{c'}{(\lambda T)^\nu}}.$$

Um zu ihr zu gelangen, verlassen wir zwar den Boden des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes und begnügen uns mit einer rein formalen Herleitung. Indessen muss hervorgehoben werden, dass durch die notwendige Einführung der Proportionalität von E mit $\varphi(v^2)$ und $f(T)$ auch in der Michelson-Wien'schen Ableitung der physikalische Sinn des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes verloren geht. Zu einer Moleculartheorie würde eine solche Herleitung erst dann, wenn es auf Grund mechanischer Vorstellungen gelingen würde, diese Functionen so zu bestimmen, dass sich aus der Spectralgleichung sämtliche Strahlungsgesetze deduciren lassen.

Ueber $f(T)$ lässt sich jedenfalls folgendes aussagen: Wie schon erwähnt, darf die Hypothese, dass die Strahlungsenergie proportional der Maxwell'schen Anzahl ist, auf den Kirchhoff'schen Hohlraum nicht übertragen werden. Demnach ist die geforderte Proportionalität der Strahlungsenergie mit einer

unction der Temperatur so zu deuten, dass bei einer frei-ahlenden schwarzen Fläche der gegenseitige Einfluss der ome gleicher Geschwindigkeit eine grosse Rolle spielt und ar in dem Sinne, dass die Energie einer Welle λ um so isser ist, je höher die Temperatur der strahlenden Fläche ist.

5. Analytische Verallgemeinerung der Spectralgleichung.

Zu unserer allgemeinen Gleichung gelangen wir, wenn wir ı der Gleichung (9) ausgehen und folgende Beziehung

$$\chi(v^2, \lambda, T) = 0 \tag{}$$

setzen.

Dann folgt aus (11):

$$v^2 = \varphi_1(\lambda, T),$$

$$v^2 \psi(v^2) = \varphi_2(\lambda, T),$$

$$E = T^{-3/2} f(T) \varphi_2(\lambda, T) e^{-\frac{\varphi_1(\lambda, T)}{T}}.$$

n die unbekannten Functionen φ_1 und φ_2 näher zu be-mmen, benutzen wir auch hier das Wien'sche Verschie-ngsgesetz (5).

Dann können wir setzen:[1])

$$T^{-3/2} f(T) = T^{5-r},$$

$$\varphi_2(\lambda, T) = T^r \psi_2(\lambda . T),$$

$$\frac{\varphi_1(\lambda, T)}{T} = \frac{1}{\lambda T} \psi_1(\lambda . T),$$

dass

$$E = T^5 \psi_2(\lambda . T) e^{-\frac{\psi_1(\lambda T)}{\lambda T}}.$$

ir wählen jetzt, um die einfachste Formel zu erhalten:

$$\psi_2(\lambda T) = C'(\lambda T)^m,$$

$$\psi_1(\lambda T) = c'(\lambda T)^{n+1},$$

C' und c' Constanten bezeichnen; diese sind offenbar *positiv*, weil sonst E negativ wäre, c weil sonst die Exponential-

1) Hierbei beschränken wir uns auf algebraische Functionen. Zwar rde $f(T)$, wollten wir zum Gesetz von H. F. Weber gelangen, eine nscendente Form annehmen. Das Weber'sche Gesetz kommt aber ht in Betracht, da es nicht einmal das Stefan'sche Gesetz erfüllt.

function im Maxwell'schen Verteilungsgesetz einen positiven Exponenten erhielte. Alsdann ist:

$$E = C' T^5 (\lambda T)^m e^{-c'(\lambda T)^n}.$$

Um näheres über die Exponenten m und n zu erfahren, benutzen wir das Strahlungsgesetz:

$$\lambda_m T = A$$

und suchen die Bedingung des Maximums von E auf, wodurch wir erhalten:

$$(\lambda_m T)^n = \frac{m}{c' n}.$$

Diese Gleichung lehrt, dass m und n gleiches Vorzeichen haben müssen. Nun ist n negativ zu wählen, weil sonst für $T = \infty$, $E = 0$ würde; also muss auch m negativ sein. Wir setzen deshalb:

$$m = -\mu, \qquad n = -\nu, \tag{13}$$

sodass

$$(\lambda_m . T)^\nu = \frac{c' \nu}{\mu} \tag{14}$$

und

$$E = C' T^5 (\lambda T)^{-\mu} e^{-\frac{c'}{(\lambda T)^\nu}}, \tag{15}$$

wo

$$c' = \frac{\mu}{\nu} \left(\lambda_m T\right)^\nu,$$

$$C' = E_m T^{-5} (\lambda_m T)^\mu e^{\frac{\mu}{\nu}}.$$

Der analytische Charakter der gegebenen Herleitung lässt noch erkennen, dass man zu unserer Spectralgleichung auch gelangt, wenn man das Maxwell'sche Verteilungsgesetz überhaupt fallen lässt und durch die Exponentialfunction $e^{-\frac{\varphi(\lambda, T)}{T}}$ ersetzt.

Weiteren Aufschluss über die Exponenten ziehen wir aus Gleichung (10), welche in Verbindung mit (12) und (13) die Form annimmt:

$$v^2 = c' \frac{T^{1-\nu}}{\lambda^\nu}. \tag{16}$$

Aus ihr folgt, da v für $T = 0$ nicht unendlich werden darf, dass stets

$$0 < \nu \leqq 1$$

ist.

Mit Hülfe der von Lummer-Pringsheim beobachteten sothermen lässt sich nun zu jedem Wert des Exponenten μ r zugehörige Wert des Exponenten ν bestimmen.

Vergleicht man nämlich die den Wellenlängen λ_i entrechenden Intensitäten E_{λ_i} mit einer und derselben Intentät E_λ und nennt den zugehörigen Proportionalitätsfactor $\varkappa_i$, ist für jede Isotherme

$$\left[\varkappa_i\left(\frac{\lambda_i}{\lambda}\right)^\mu\right]^{\frac{1}{\lambda^{-\nu}-\lambda_i^{-\nu}}} = \text{const.},$$

o sich die Constante von Temperatur zu Temperatur ändert. us den Versuchsdaten ergiebt sich nach diesem Verfahren z. B.

$$\text{für } \mu = 5: \quad \nu = 0{,}9$$

ıd

$$\text{für } \nu = 1: \quad \mu = 4{,}5.$$

Das zweite Wertepaar stimmt mit dem von M. Thiesen ıf anderem Wege gefundenen Ergebnis überein, dass sich e Lummer-Pringsheim'schen Beobachtungen durch die ormel

$$E = C'\, T^{1/2}\, \lambda^{-4,5}\, e^{-\frac{c'}{\lambda T}},$$

ler

$$E = C'\sqrt{\lambda T}\, \lambda^{-5}\, e^{-\frac{c'}{\lambda T}},$$

o

$$c' = 4{,}5\, \lambda_m\, T,$$

iedergeben lassen.

Demnach erhalten wir für die beiden Exponenten die lgenden Grenzen:

$$7) \qquad \begin{cases} 4{,}5 \leqq \mu \leqq 5, \\ 1 \quad \geqq \nu \geqq 0{,}9; \end{cases}$$

re Abhängigkeit wird dadurch angedeutet, dass die unternander stehenden Zahlen einander *zugehörige* Werte von μ ıd ν darstellen.

Nur im Grenzfall $\nu = 1$ und $\mu = 4{,}5$ geht die Beziehung (16) er in die Wien'sche Hypothese:

$$v^2 = \frac{\text{const.}}{\lambda}.$$

le anderen Fälle verlangen die allgemeinere Beziehung (16).

Die hierauf basirte Herleitung ist rein *formaler*
Immerhin liesse auch sie sich mit demselben Rechte,
Wien'sche, auf den Boden des Maxwell'schen Gesetzes
wollte man die p. 286 von uns gegebene Deutung der W
schen Herleitung auch hier gelten lassen.

6. Prüfung der aufgestellten Spectralgleichungen.

Dass die Lummer-Pringsheim'schen Flussspatve
durch die Grenzwerte der Ungleichung (17) dargestellt w
geht aus folgender Tab. I hervor.

Tabelle I.

a) $T = 1259^0$ abs.

Wellenlänge	1	1,5	2	3	4	5	6	8 μ	
Beobachtet	76	410	645	596	395	230	140	—	Beoba
$\mu = 4,5$, $\nu = 1$	78	412	645	597	391	242	151	64	M. Thie
$\mu = 5$, $\nu = 0,9$	83	414	645	595	387	239	145	60	Lummer
$\mu = 5$, $\nu = 1$	61	391	645	590	369	197	126	50	W. Wi
$\mu = 4$, $\nu = 1$	96	436	645	610	422	273	180	84	Lord Ra

b) $T = 1646^0$ abs.

Wellenlänge	1,2	1,5	1,97	2,5	3,17	4,24	5,18 μ	
Beobachtet	185	253	264	216	144	74	42	Beobac
$\mu = 4,5$, $\nu = 1$	180	252	264	214	144	74	42,2	M. Thies
$\mu = 5$, $\nu = 0,9$	180	250	264	214	143	72	40,1	Lummer,
$\mu = 5$, $\nu = 1$	172	259	264	209	136	65	35	W. Wien
$\mu = 4$, $\nu = 1$	191	253	264	217	154	85	52	Lord Ray

1) Die Formel von Rayleigh stellt also die Versuche von Lu
Pringsheim ebensowenig dar, wie die W. Wien'sche Formel.

7. Spectralgleichung für das blanke Platin.

Wenn wir von einem der Klasse: „Schwarzer Körper-Platin" zugehörigen Strahlungskörper wissen, dass folgende Gesetze gelten:

$$\lambda_m T = \text{const.},$$

$$E_m T^{-p} = \text{const.},$$

$$\int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda = \text{const.} \; T^{p-1}$$

und auf seine Strahlung die beim schwarzen Körper gemachten Hypothesen übertragen, so wird seine Spectralgleichung:

$$E = C' T^{p-\mu} \lambda^{-\mu} e^{-\frac{c'}{(\lambda T)^\nu}},$$

wo μ und ν so zu bestimmen sind, dass für irgend eine Isotherme oder Isochromate die beobachtete Verteilung wiedergegeben wird.

Obige Gesetze sind thatsächlich bei blankem Platin[1]) erfüllt für $p = 6$. Nach der oben dargelegten Methode ergiebt sich dann z. B. für $\mu = 6$ der Wert $\nu = 0{,}9$ und für $\nu = 1$ der Wert $\mu = 5{,}3$.

Demnach erhalten wir folgendes Strahlungsgesetz für Platin:

$$E = C'' T^{6-\mu} \lambda^{-\mu} e^{-\frac{c''}{(\lambda T)^\nu}}, \tag{18}$$

wo:

$$c'' = \frac{\mu}{\nu} (\lambda_m T)^\nu,$$

$$C'' = E_m T^{-6} (\lambda_m T)^\nu e^{\frac{\mu}{\nu}},$$

$$5{,}3 \leqq \mu \leqq 6,$$

$$1 \geqq \nu \geqq 0{,}9.$$

Die Annäherung mit der die Beobachtungen von Lummer-Pringsheim am Platin wiedergegeben wird, ersieht man aus folgender Tab. II:

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verhandl. d. Physik. Gesellsch. zu Berlin 17. p. 106. 1898; O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 215—235. 1900.

Tabelle II.

a) $T = 1152^{0}$ abs.

Wellenlänge	1,21	1,59	2,16	2,42	3,00	3,78	3,65 μ	
Beobachtet	21	58	84	83	69	48	28	Beobachtet
$\mu = 5$, $\nu = 1$	23	60	84	84	70	48	28	$T = \frac{2940}{2626} \cdot 1152^{0}$ abs.[1]
$\mu = 6$, $\nu = 0,9$	23	57	84	84	71	47	28	Lummer-Jahnke
$\mu = 5,3$, $\nu = 1$	22	58	84	84	71	48	29	Lummer-Jahnke

b) $T = 1278^{0}$ abs.

Wellenlänge	1,21	1,45	2,07	2,42	3	3,78	4,65 μ	
Beobachtet	64	107	156	143	110	70	44	Beobachtet
$\mu = 5$, $\nu = 1$	65	112	156	145	112	70	42	$T = \frac{2940}{2626} \cdot 1278^{0}$ abs.
$\mu = 6$, $\nu = 0,9$	64	109	156	146	111	67	38	Lummer-Jahnke
$\mu = 5,3$, $\nu = 1$	64	108	156	146	111	69	40	Lummer-Jahnke

c) $T = 1689^{0}$ abs.

Wellenlänge	1,01	1,55	2,2	3	3,78	4,65 μ	
Beobachtet	381	760	592	325	179	102	Beobachtet
$\mu = 5$, $\nu = 1$	419	762	592	333	172	102	$T = \frac{2940}{2626} \cdot 1689^{0}$ abs.
$\mu = 6$, $\nu = 0,9$	448	794	592	302	151	73	Lummer-Jahnke
$\mu = 5,3$, $\nu = 1$	442	785	592	310	161	80	Lummer-Jahnke

---

1) Wie O. Lummer u. E. Pringsheim gezeigt haben, lässt sich jede einzelne Platincurve darstellen durch die Wien'sche Formel (6), wenn man das beobachtete T ersetzt durch

$$T \cdot \frac{\lambda_m \, T \text{ (schwarzer Körper)}}{\lambda_m \, T \text{ (blankes Platin)}} = \frac{2940}{2626} \, T.$$

8. Resultat.

Unter richtiger Benutzung des vollständigen Maxwell'-hen Verteilungsgesetzes kommen wir mit W. Wien's Hypo-esen zu keiner brauchbaren Spectralgleichung. Eine solche halten wir erst dann, wenn wir die Strahlungsenergie ausser r Maxwell'schen Anzahl und einer Function der lebendigen aft noch einer Function der Temperatur proportional setzen.

Bei der einfachsten Wahl dieser Functionen ergiebt sich gende allgemeine Spectralgleichung:

$$E = C\,T^5(\lambda\,T)^{-\mu}\,e^{-\frac{c}{\lambda T}}.$$

is ihr folgt die Wien'sche für $\mu = 5$, die Thiesen'sche r $\mu = 4{,}5$ und die Rayleigh'sche für $\mu = 4$.

Auf rein formalem Wege haben wir folgende allgemeinere eichung:

$$E = C'\,T^5(\lambda\,T)^{-\mu}\,e^{-\frac{c'}{(\lambda T)^{\nu}}} \tag{I}$$

halten und gezeigt, dass sie die Flussspatversuche von ımmer-Pringsheim durch die Wertepaare:

$$5 \geqq \mu \geqq 4{,}5,$$

$$0{,}9 \lesseqgtr \nu \lesseqgtr 1$$

ichgut darstellt.

Für einen einzigen unter allen diesen Fällen, nämlich

$$\mu = 5 \quad \text{und} \quad \nu = 0{,}9$$

$$\lim_{T=\infty} E = \textit{endlich},$$

alle anderen

$$\lim_{T=\infty} E = \infty .$$

ofern entscheiden auch diese Versuche nicht die principiell chtige Frage, ob E mit T über alle Grenzen wächst oder ht.

Folgende Anhaltspunkte scheinen dafür zu sprechen, dass

$$\lim_{T=\infty} E = \infty$$

ist. Einmal ergiebt sich der Grenzfall $\mu = 5$ und $\nu = 0{,}9$ nur unter der Beziehung:

$$v^2 = \text{const.} \frac{T^{1-\nu}}{\lambda^\nu},$$

welche zunächst nur analytische Bedeutung hat, für $\nu = 1$ aber in die Wien'sche Hypothese

$$v^2 = \frac{\text{const.}}{\lambda}$$

übergeht und damit auf den Boden des Maxwell'schen Gesetzes zurückführt. Für $\nu = 1$ ist es aber wiederum nur ein Grenzfall, nämlich $\mu = 5$, für welchen

$$\lim_{T=\infty} E = \text{endlich}$$

wird. Dieser aber ist im Widerspruch mit den Lummer-Pringsheim'schen Versuchen. Abgesehen von diesen beiden Grenzfällen führen also alle übrigen Fälle zu:

$$\lim_{T=\infty} E = \infty .$$

Nach alledem dürfte die Formel (I) mit $\mu < 5$ als die auf der Maxwell'schen Grundlage wahrscheinlichste anzusehen sein, welche notwendig zur Thiesen'schen mit $\mu = 4{,}5$ führt, falls die Lummer-Pringsheim'schen Versuche die schwarze Strahlung thatsächlich darstellen.[1])

Andererseits ist durch unsere Ausführungen die grundlegende Bedeutung des Maxwell'schen Gesetzes für die besprochenen Theorien in Frage gestellt worden. Um zu der Spectralgleichung des schwarzen Körpers zu gelangen, würde es genügen, eine Exponentialfunction von der Form $e^{-\frac{\varphi(\lambda, T)}{T}}$ zu Grunde zu legen. Dabei würde die durch Hypothese (16) auferlegte Beschränkung wegfallen; es könnte ν auch Werte > 1 annehmen. Das angegebene Verfahren führt z. B. auf

1) Die neueren, in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Februar 1900 vorgetragenen, aber noch nicht ausführlich publicirten Versuche von Lummer-Pringsheim für die Wellen von $12\,\mu$ bis $18\,\mu$ machen es wahrscheinlich, dass die allgemeine Formel (15) für alle in (17) enthaltenen Wertepaare μ, ν die schwarze Strahlung angenähert wiedergiebt. Welches der Wertepaare den Vorzug verdient, muss weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

nd der Tab. I für den schwarzen Körper zu den Werte-
ren

$$\nu = 2, \qquad \mu = 2{,}7,$$
$$\nu = 1{,}5, \qquad \mu = 3{,}2,$$
$$\nu = 1{,}2, \qquad \mu = 4.$$ [1])

Uebrigens scheint es nicht möglich, die Beobachtungen
r die schwarze Strahlung durch einen algebraischen Aus-
:k wiederzugeben. Es genüge hier die Andeutung, dass
dahin zielende Versuch Kövesligethy's[2]) als missglückt
nsehen ist, und dass überhaupt jeder algebraische Aus-
:k der Form

$$C\,T^5 \cdot \frac{(\lambda\,T)^\varrho}{[(\lambda\,T)^\sigma + a]^\tau},$$

a und *C* Constanten sind, zwar den bekannten Strahlungs-
:tzen genügt, nicht aber die beobachtete Energieverteilung
dergiebt.

Zum Schluss ist noch kurz die Frage erörtert, durch
che Spectralgleichung sich die Platinbeobachtungen von
mmer-Pringsheim einheitlich darstellen lassen.

Charlottenburg, den 17. Juli 1900.

---

1) Auch mit diesem Wertepaare haben wir die Rechnungen durch-
lhrt, da es mit der Rayleigh'schen Spectralgleichung dasselbe μ
ein hat. Die Energieverteilung ist für 1650° abs. noch bis 10 μ, für
° abs. und darunter sogar bis 18 μ dieselbe wie die der Thiesen'-
n Formel ($\mu = 4{,}5$ und $\nu = 1$).

2) R. v. Kövesligethy, Versuche einer theoretischen Spectral-
lyse. Halle a. S. 1900.

(Eingegangen 30. Juli 1900.)

10. *Ueber die Elektricitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft;* *von P. Lenard.*

Dass von kurzwelligem Licht durchstrahlte Luft elektrisch leitend wird und dass Nebelkerne und Ozon in ihr gebildet werden, haben mir frühere Versuche gezeigt.[1]) Gegenwärtig wird der Mechanismus der so vermittelten Elektricitätsleitung behandelt, zusammen mit der Frage nach ihrer Beziehung zu den Nebelkernen. Dazu werden zuerst zwei Wege gezeigt zur Trennung der auf die Luft ausgeübten Wirkung des Lichtes von der Wirkung desselben auf feste oder flüssige Oberflächen.

22.[2]) Elektrisirte Leiter, welche sich ausserhalb eines frei die Luft durchsetzenden Lichtbündels befinden, werden entladen und zwar sehr viel schneller bei positiver als bei negativer Ladung.

Als Lichtquelle dienen, wie früher (10), Inductionsfunken zwischen Aluminiumdrähten. Eine stets leitend mit der Erde verbundene, verticale Wand aus altem Zinkblech trennt die Lichtquelle vom Beobachtungsraume, wohin das Licht durch

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **1.** p. 486. 1900. Bald nach Veröffentlichung dieser Arbeit erfuhr ich, dass die Nebelkernbildung durch das Licht bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen Hrn. C. T. R. Wilson's gewesen war (Phil. Trans. **129.** p. 412 und **193.** p. 289. 1899). Man findet in diesen so viel älteren Arbeiten schon den Nachweis, dass die Nebelkerne Product der Wirkung des Lichtes auf die Luft selbst sind. Hr. Wilson untersuchte die Nebelkernbildung durch das Licht in Zusammenhang mit der gleichen Wirkung anderer Agentien, während sie in meiner Arbeit in Beziehung steht zu anderen Wirkungen des Lichtes; wo aber beiderseits die gleichen Fragen behandelt werden, findet man eine bei der Verschiedenheit der angewandten Mittel besonders erfreuliche Uebereinstimmung in den Resultaten.

2) Um Bezugnahme auf die frühere Mitteilung zu erleichtern, ist deren Absatznumerirung hier fortgesetzt.

e völlig klare, 0,5 mm dicke, 2,5 cm im Quadrat messende
arzplatte dringt, welche luftdicht eine Oeffnung in jener
and verschliesst. Die den Funken zugewandte Fläche dieses
nsters ist für die gegenwärtigen Versuche mit einer Blende
dünnem, geschwärzten Kupferblech bedeckt, deren kreis-
mige, 2 cm weite Oeffnung das zu beobachtende Strahlen-
ndel absondert, welches von da ab bis zur 5 m entfernten
mmerwand völlig freien Weg durch die Luft findet. Seit-
h an diesem horizontal verlaufenden, conischen Strahlen-
ndel ist ein Stück Messingdrahtnetz von 10×14 cm² Grösse
lirt so aufgestellt, dass die im verdunkelten Zimmer auf
em Papierblatt beobachtete Grenze des Lichtbündels überall
ndestens 4 cm von der Fläche des Netzes entfernt bleibt.
n diese Lichtgrenze gegen das Netz hin möglichst scharf
machen, war die nur 3 mm lange Funkenstrecke vertical
tellt worden.

Man beobachtet nun an dem mit dem Netze verbundenen
ner'schen Elektroskope eine Abnahme der Divergenz
hrend der Belichtung der Luft. Die Stärke der Wirkung
vom Vorzeichen der Ladung abhängig; sie nimmt ausser-
n ab mit wachsender Entfernung von der Lichtquelle.
hen Funken und Netz dem Fenster nahe, so sinken die
ätter des Elektroskopes bei positiver Ladung mit unmittelbar
ichtlicher Geschwindigkeit zusammen; bei negativer Ladung
dagegen die Wirkung unter allen Umständen nur durch
gfältige Beobachtung zu constatiren. Die folgende Zu-
nmenstellung von mittleren Resultaten solcher Beobachtungen
gt diese Verhältnisse quantitativ und lässt erkennen, dass
Wirkung auch in ziemlich grossen Abständen von der
chtquelle noch deutlich vorhanden ist.[1]) Der stets sehr
inge, vom Licht unabhängige Ladungsverlust, welcher ohne
strahlung oder bei bedecktem Fenster gemessen wurde, ist
n den Zahlen der Tabelle bereits subtrahirt.[2])

---

1) Die grösste in der Tabelle vorkommende Entfernung, 50 cm, ist
elbe, bis zu welcher auch die Dampfstrahlwirkung der Aluminium-
ken noch deutlich verfolgt werden konnte (10).

2) Das Gleiche gilt auch für alle im Folgenden noch zu machenden
gaben über Ladungsverluste.

Abstand der Mitte des Netzes von der Lichtquelle	Abstand der Blende (und des Fensters) von der Lichtquelle	Verluste in 15 Sec. bei 20 Sct. Anfangsladung, ohne Luftstrom +	ohne Luftstrom −	mit Luftstrom +	mit Luftstrom −
cm	cm	Sct.	Sct.	Sct.	Sct.
10	3	4,4	0,2	9,5	1,3
17	10	2,6	—	3,9	—
25	10	2,6	—	2,9	—
35	10	2,5	—	2,8	—
50	10	1,6	—	2,0	0,1

23. Die Wirkung bei positiver und auch bei negativer Ladung konnte verstärkt werden durch einen Luftstrom, welcher quer durch das Lichtbündel gegen das Netz hin geblasen wurde, jedoch musste dazu der Luftstrom — wenigstens für positive Ladungen — sehr kräftig sein. Die beiden letzten Columnen obiger Tabelle beziehen sich auf einen Luftstrahl, welcher aus der 1 cm weiten, jenseits und ausserhalb des Lichtbündels befindlichen Mündung eines Glasrohres austrat und das Bündel mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 m/sec durchsetzte.

24. War das Netz anfänglich unelektrisch, so nahm es unter dem Einfluss des Lichtes auch bei Anwendung des Luftstrahles keine am Exner'schen Elektroskop bemerkbare Ladung an.

25. Dass die beobachtete Wirkung vom Fenster ausgeht und dem ultravioletten Lichte zugehört, wird erhärtet durch ihr Ausbleiben beim Bedecken des Fensters mit Stücken von Metall oder Glimmer, durch ihr Fortbestehen beim Bedecken desselben mit einer 2 mm dicken Quarzplatte und ausserdem durch die folgenden Versuche.

Ein zweiter grosser Schirm aus Zinkblech wurde parallel der Fensterwand in 10 cm Abstand von derselben aufgestellt; er besass eine kreisförmige Oeffnung, welche eben gross genug war, um das aus dem Fenster dringende Lichtbündel frei passiren zu lassen. Dieser Schirm hatte nicht den mindesten bemerkbaren Einfluss auf die Grösse der Wirkung, welche in etwa 30 cm Entfernung vom Fenster beobachtet wurde. Wurde nun aber zwischen dem Schirm und dem Fenster, nahe dem letzteren und etwas unterhalb desselben ein Schnittbrenner an

estellt, aus welchem eine unentzündete Leuchtgaslamelle parallel er Fensterfläche austrat, so war die Wirkung verschwunden; ine aus derselben Brenneröffnung sehr kräftig geblasene Luftmelle war dagegen einflusslos.

26. Die Natur der elektrisirten Fläche ist ohne Einfluss. - An Stelle des Messingdrahtnetzes konnte in dem zuerst eschriebenen Versuch (22) ohne Aenderung des quantitativen rfolges auch eine Aluminiumplatte benutzt werden, und ob ieselbe frisch gesmirgelt oder oxydirt, mit Stanniol, trockenem der benetztem Filtrirpapier bedeckt war, war ebenfalls gleichültig.

27. Die Grösse des Abstandes der elektrisirten Platte von er Grenze des Lichtbündels war nur von geringem Einfluss olange derselbe klein blieb; erst ein Abstand von 10 cm veringerte die positive Entladung auf etwa die Hälfte.

28. Wurde der Platte gegenüber, jenseits und also ebenfalls ausserhalb des Lichtbündels, eine zweite, mit der Erde erbundene, grössere leitende Fläche aufgestellt, so änderte ies die Wirkung nicht wesentlich. Indessen musste bei der tarken Divergenz des Lichtbündels der gegenseitige Abstand er beiden Platten immerhin verhältnismässig gross bleiben.

Concentration des Lichtes zu einem schmalen Bündel mit Hülfe einer Quarzlinse, wobei der Abstand der beiden Platten is auf 6 cm verringert werden konnte, ergab keine bemerkenswerte Verstärkung der Wirkung. Dies scheint durch die 7 mm etragende Dicke der Quarzlinse und die nicht vollkommene Durchlässigkeit des Materiales[1]) erklärbar. Günstiger wirkte ine Steinsalzlinse, welche dann zugleich als Fensterverschluss iente und in solchem Abstand (4,25 cm) von den Funken gestellt war, dass das violette, bez. das ultraviolette Licht parallel bez. convergent aus ihr austreten musste. Hier indessen zeigte sich die negative Wirkung unverhältnismässig tark vergrössert und auch von der Natur der Plattenoberfläche abhängig. Bei Benutzung einer blanken Aluminiumfläche wurden negative Ladungen schneller verloren als positive. Diese Wirkung konnte zurückgeführt werden auf zerstreutes

1) Vgl. V. Schumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 102. p. 456. 1893 und 5. des Obigen.

Licht, welches von der im Gebrauch sich trübenden Steinsalzoberfläche ausging und sichtbar die Platten beleuchtete; offenbar war die zu untersuchende Wirkung hier überdeckt von der bekannten lichtelektrischen Wirkung auf die negativ elektrisirte Fläche.

29. Leiteroberflächen zu besitzen, welche dieser letzteren Wirkung unzugänglich wären, schien erforderlich, um grössere Freiheit zur Variation der Versuchsbedingungen zu gewinnen und es schien auch möglich, solche Flächen herzustellen durch Ueberzüge, welche das ultraviolette Licht nicht kräftig absorbirten. Wasser und Seifenlösung konnten nach früherem (5) hier in Betracht kommen. Ich habe die letztere vorgezogen und brauchbar gefunden.[1]) Eine mit Seifenlösung ganz überzogene Metallplatte[2]) kann in der zuerst beschriebenen Versuchsanordnung (22) statt ausserhalb auch innerhalb des aus dem klaren, dünnen Quarzfenster dringenden Lichtbündels aufgestellt werden, ohne dass dadurch die Entladungsgeschwindigkeit der positiven wie der negativen Elektricität beeinflusst würde.

30. Die Versuche am Lichtbündel der Steinsalzlinse (28) wurden nun in der Weise durchgeführt, dass dasselbe den Zwischenraum zweier einander paralleler, mit Seifenlösung überzogener Leiterflächen symmetrisch durchsetzte. Die eine, mit der Erde verbundene Fläche war durch eine Nickelplatte von (25 cm)^2 Grösse gebildet, die andere, isolirte, durch das früher (22) benutzte Drahtnetz. Standen beide Flächen 6 cm voneinander ab und mit ihren Mitten 13 cm von der Fensterwand, so war die Wirkung im Mittel, bei einer Anfangsdivergenz von 20 Sct. des Exner'schen Elektroskopes

6,7 Sct. Verlust in 10 Sec. bei positiver Ladung
0,5 „ „ „ 10 „ „ negativer Ladung.

1) Mit Wasser getränktes Filtrirpapier zeigte manchmal kräftige Entladung negativer Elektricität im Licht; glattes nasses Seidenpapier oder Schleiergewebe nicht. Es scheinen im ersteren Falle vorstehende, der Benetzung sich entziehende Fasern zu wirken. Seifenlösung benetzt bei einiger Vorsicht auch metallische Oberflächen gut.

2) Des geringen Gewichtes wegen wurde, wo nichts anderes bemerkt, stets Aluminiumblech benutzt.

'b die Maschen des Netzes durch die Seifenlösung ge-
ıen oder ob sie offen waren, war einflusslos; ebenso
mit gleichem Erfolge statt des Netzes feines, ausgespanntes
ɜrgewebe, trocken und wasserbenetzt, und statt der ge-
eine ungeseifte Nickelplatte oder ebenfalls Schleier-
ɜ benutzt.

1. Es kann jetzt auch auf die einfache Versuchsanord-
ɪurückgegriffen werden, die geladene Platte parallel zur
ırwand in das Lichtbündel zu stellen. Platte und Fenster-
sind dann mit Seifenlösung überzogen, die Fläche des
ırs selber[1]) wurde jedoch trocken gelassen. Stand die
4 cm^2 grosse Platte 5 cm vom Fenster ab, 10 cm von
'unken, so fing sie alles aus dem Fenster dringende
ɑuf; die am Exner'schen Elektroskop beobachteten Ver-
betrugen dann bei der Anfangsspannung von 20 Sct.
ſ Volt.

ſct., entsprechend 67 Volt in 10 Sec. bei pos. Ladung

„ „ 6 „ „ 10 „ „ neg. Ladung.

/irkung ist demnach hier in grosser Nähe des Fensters
ıtärker wie oben (30) unter Anwendung der Linse.

ine Fläche aus feinstem, in einem Rahmen ausgespannten
ɜrgewebe statt der Platte ergab die gleiche Wirkung.

2. Um die Wirkung bei verschiedener Spannung und un-
gig von etwa durch das Fenster dringenden elektrischen
ın der Funken zu beobachten, wurde die Fensterfläche
ɜseiftem, feinem Schleiergewebe bedeckt. Die dadurch
ende Schwächung der Wirkung zu compensiren, wurden
ınken dem Fenster auf 3 cm genähert. Die drei be-
n Spannungen wurden an einem Elektroskop mit Stanniol-
:n, am Exner'schen Elektroskop und an einem Quadrant-
ɔmeter mit Zeigerablesung gemessen. Die Resultate sind
sitive Ladungen hierunter zusammengestellt; die Wirkung
ıgativer Ladung lag auch hier stets an der Grenze des
aren.

ı Als solches wird von hier ab durchweg wieder die erstbenutzte,
dicke Quarzplatte (22), jedoch ohne Blendung, vorausgesetzt.

Anfangs-spannung E	Spannungs-verlust in 10 Sec.	Rel. Capacität der geladenen Systeme	In 10 Sec. verlorene Mengen Q	$\frac{Q}{E}$
Volt	Volt			
3750	110	1,08	119	0,032
217	12	1,26	15	0,070
55	3	2,85	9	0,16

Die entladene Elektricitätsmenge Q wächst also mit der Spannung E, aber, wie die letzte Columne zeigt, langsamer als diese.

Wurde bei der Spannung von 3750 Volt eine geseifte Schleier- oder Papierfläche statt der glatten Platte benutzt, so war mitunter die Wirkung sowohl bei positiver als auch bei negativer Ladung auf das 4- oder 5 fache verstärkt. Es zeigte sich, dass diese Erscheinung mit dem Vorhandensein hervorstehender Fasern, also örtlich sehr vergrösserter elektrischer Kraft an der belichteten Seite des geladenen Leiters verbunden war. Die Wirkung setzte auch hier ein mit dem Lichte und verschwand mit ihm, war also keine gewöhnliche Spitzenentladung.

33. Die erwähnte Schwächung der Wirkung durch Anlegen eines Schleiergewebes an das Fenster (32) war übrigens grösser als nach der Flächenbedeckung der Fäden des Gewebes erwartet wurde und zwar war sie um so grösser, je weiter die Funken vom Fenster abstanden, wie die folgenden Zahlen zeigen.

	Funkenabstand vom Fenster		
	1 cm	4 cm	10 cm
Fenster	Abnahme einer Anfangsdiv. von + 20 Sct. = 216 Volt in 10 Sec.		
a) frei	7,0 Sct. = 57 Volt	6,0 Sct. = 47 Volt	0,8 Sct. = 4,5 Volt
b) verschleiert	5,0 „ = 37 „	2,6 „ = 18 „	0,2 „ = 1,1 „
Quotient $\frac{a}{b}$	1,54	2,6	4

Ob der Schleier an die vordere oder hintere Fenster-
:he gelegt war, war gleich; eine besondere Wirkung der
ısteroberfläche ist danach nicht im Spiele. Hinzufügen
es zweiten Schleiers zum ersten schwächte die Wirkung
:h weiter.

Die von den benetzten Fäden des Schleiers bedeckte Fläche
rug viel weniger als $^1/_4$ der Fläche der Oeffnungen, was
em Quotienten $a/b < 1,3$ entspräche. Die grösseren Werte
Quotienten in der letzten Zeile der Tabelle können in
n Sinne gedeutet werden, dass ein Schwellenwert der Licht-
ensität besteht, in dessen Nähe die Stärke der Wirkung
wenigstens der positiven — rasch gegen Null herab-
kt.[1])

34. Den Vorgang der Entladung eines Leiters in ultra-
lett durchstrahlter Luft wird man nicht als Austreten von
ktricität aus dem Leiter in die Luft auffassen dürfen,
ıdern nur umgekehrt als ein Hinströmen entgegengesetzter
:ktricität aus der Luft zum Leiter. Das Licht wirkt über-
ıpt nicht auf den Leiter (26), welcher nicht beleuchtet zu
ı braucht (16, 22), sondern auf die Luft, welche zugleich
wirksame Licht verschluckt (44). Auf eine zum geladenen
rper hin gerichtete Bewegung materieller Träger von Elektri-
it weist auch schon die fördernde Wirkung eines in gleicher
:htung blasenden Luftstromes hin (23). Es gelingt aber
:h umgekehrt, durch einen entgegengesetzt gerichteten Luft-
)m die Wirkung zu schwächen und zum Stillstand zu bringen
l es soll weiter unten (39) in dieser Weise die Wanderungs-
chwindigkeit der negativen Träger bestimmt werden. Da
Bewegung der Elektricitätsträger unter dem Einfluss der
ktrischen Kräfte des geladenen Körpers erfolgt, wird dieser
:h auf die gleichnamigen Träger wirken, sie nämlich zu den
rpern der Umgebung hin treiben müssen, sodass an diesen

---

1) War das Licht schwacher Funken durch zwei dicke Quarzplatten
eine dünne Wasserschicht gegangen, so wurde an einer mit Wasser
benetzten Platte der Verlust von positiver Elektricität kaum grösser
ıden als der von negativer; Einschalten von Glimmer beseitigte beide
luste. Diese Form der Wirkung wechselte in diesem Falle sprung-
se, ohne mir bisher erkennbar gewordene Ursache, mit der sonst be-
chteten Form rascherer positiver Entladung.

gleichnamige Ladung sich sammelt. Dies bestätigt der Versuch. Wurde der Zwischenraum zweier isolirter, paralleler Platten durchstrahlt, von welchen die erste auf —1550 Volt geladen war, die zweite Erdpotential besass, so nahm die zweite Platte negative Ladung an, sodass ihr Potential nach 10 Sec. — 12 Volt betrug. Reducirt man dies Potential auf die Capacität der ersten Platte[1]), so entspricht es 32 Volt; diese erste Platte selber hatte aber nur etwa 10 Volt Spannungsverlust erlitten. Es ist also mehr negative als positive Elektricität aus der Luft gewonnen worden, ganz wie bei allen vorhergegangenen Versuchen, in welchen die zum geladenen Körper hingerichtete Bewegung der Träger zur Beobachtung kam.

35. Als Wirkung des Lichtes ist danach die Sonderung positiver und negativer Träger in der Luft anzusehen. Nach dem Ergebnis der Versuche muss aber dann den beiden Trägersorten eine sehr verschiedene Beweglichkeit zugeschrieben werden. Die positiven Träger folgen den Kräften des Feldes kaum; sie müssen dann grösstenteils in der Luft bleiben. Hiervon geben die folgenden Versuche auch Anzeige.

Ein würfelförmiger Käfig von 12 cm Kantenlänge ist aus einem Drahtgerüste und darüber gewundenen Leinenfäden hergestellt, sodass die Fäden als Netzwerk von 1 cm² Maschengrösse seine Flächen bilden. Im Centrum des Würfels ist eine Messingkugel von 3 cm Durchmesser an einem am Käfig selbst befestigten Seidenfaden isolirt aufgehängt. Alle Teile des Käfigs und die Kugel sind mit Seifenlösung überzogen, nur der Seidenfaden ist trocken. Der von der Erde isolirte Käfig ist leitend mit einem Elektroskop verbunden, dessen eines Blatt an der Ocularscala eines Mikroskopes beobachtet wird.[2]) Zur Ausführung des Versuches wird der Kugel im Käfig eine Ladung von 2270 Volt erteilt, während der Käfig Erdpotential behält. Der geringe Ladungsverlust der Kugel durch Isolationsmangel des Seidenfadens kommt bei der ge-

---

1) Die ungleiche Capacität der beiden Platten war durch die Verschiedenheit der mit ihnen verbundenen Messinstrumente bedingt.

2) Diese auch weiter noch zu benutzende Messvorrichtung war in Volts calibrirt, es entsprachen z. B. 10 Sct. 28 Volt, 50 Sct. 66 Volt.

a Anordnung nicht zur Beobachtung, das Elektroskop
ifigs verharrt daher zunächst in seiner Nulllage. Wird
er Käfig am Quarzfenster durchstrahlt, so beobachtet
in langsames Ansammeln von Ladung an ihm, und dies
auch nach Aufhören der Belichtung noch etwa 10 Sec.
ort. Die Ladung ist stets negativ, gleichgültig ob die
positiv oder negativ geladen worden war. Da das durch
dung der Kugel gegebene elektrische Feld auf das Innere
figs beschränkt ist, kann Ladungsaustausch mit der Um-
; nicht stattfinden (vgl. 24), dagegen kann die Luft frei
äfig verlassen, und das angegebene Resultat des Ver-
deutet an, dass sie dies mit positiver Ladung thut.
während der Belichtung ein breiter Luftstrom von etwa
sec mit Hülfe eines Ventilators durch den Käfig ge-
ı, so ist die entstehende negative Ladung desselben
ı grösser als ohne diesen Luftstrom und zweitens wächst
ch Aufhören der Belichtung nicht mehr weiter an.
ar wird jetzt mit der Luft des Käfigs auch die positive
g derselben erstens vollständiger und zweitens schneller
ıt. Die beobachteten Ladungen waren z. B. ohne Luft-
10 Volt in 10 Sec. und noch 4 Volt weiter in den nach
strahlung folgenden 10 Sec. Mit dem Luftstrom wurden
t in 10 Sec. erreicht; ohne Bestrahlung war der Luft-
unwirksam.

3. Im wesentlichen dieselben Erscheinungen waren bei
erter Beobachtung auch an der einfachen, dem Fenster
ber aufgestellten Platte zu bemerken. Das mit der Platte
dene Elektroskop befand sich dazu im Innern einer
aufgestellten, leitenden Hülle, deren Potential mit Hülfe
Leydener Flaschen auf constantem, hohem Werte ge-
wurde (vgl. *E* und *HH* in der Figur zu 39). Zum
der Platte wird dieselbe leitend mit der Hülle ver-
ı, zur Beobachtung der Entladung von derselben los-
ltet. Der mikroskopisch zu beobachtende Gang des
oskopes misst dann unmittelbar die Spannungsabnahme
Platte.

an findet nun bei positiv geladener Platte, dass der
ıngsverlust noch einige Zeit nach Aufhören der Be-
g fortdauert. Als z. B. die Platte 5 cm vom Fenster,

12 cm von den Funken entfernt war und das Potential des Gehäuses, also das Anfangspotential der Platte + 2270 Volt betrug, wurden während 3 Sec. Bestrahlung 11 Volt verloren und der Verlust setzte sich nachher noch etwa 15 Sec. lang fort bis zu 15 Volt im ganzen. Derselbe Endwert des Verlustes wurde fast momentan erreicht, wenn ein breiter Luftstrom, unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung einsetzend, zwischen Platte und Fenster hindurchblies. Die Nachwirkung war in jedem Falle um so beträchtlicher, je länger vorher belichtet wurde. Blies aber der Luftstrom schon während der Belichtung, so fehlte die Nachwirkung. Ohne Belichtung war der Luftstrom einflusslos; seine Geschwindigkeit betrug nahe 0,2 m/sec.

Eine Erklärung der beobachteten Nachwirkungserscheinungen durch Annahme einer genügend langen Nachdauer des leitfähigen Zustandes der Luft stösst hier auf den Widerspruch. dass die Nachwirkung durch Forttreiben der ruhend belichteten Luft nicht aufgehoben, sondern nur beschleunigt wurde. Dagegen sind alle Erscheinungen erklärt, wenn unter dem Einfluss des Lichtes und der elektrischen Kraft positive Elektricität in der Luft sich anhäuft, welche nachher von selber langsam, mit starker Luftbewegung aber schnell fortströmt, deren Anhäufung also auch verhindert werden kann, wenn schon von vornherein genügende Luftbewegung vorhanden ist.

37. In einem abgeschlossenen, durchstrahlten Raume wurden positiv und negativ geladene Leiter nahezu gleich schnell entladen. Der Versuch wurde mit einer Blechbüchse ausgeführt, welche ein dünnes Quarzfenster zum Eintritt des Lichtes trug und in deren Centrum sich eine Metallkugel befand, deren Stiel durch eine kleine Oeffnung der Büchsenwand frei zum Elektroskop oder Quadrantelektrometer herausführte. Alle Oberflächen im Innern der Büchse waren mit Seifenlösung überzogen, nur das Quarzfenster blieb trocken. Das Quadrantelektrometer zeigte in diesem Fall bei positiver wie bei negativer Ladung eine Nachwirkung von der Dauer etwa einer Minute an.

Auch die früher (16) beschriebenen Versuche, in welchen durchstrahlte Luft zwischen die Belege eines geschlossenen

ladenen Condensators geleitet wurde, haben gleiche Entdungsgeschwindigkeit für beide Elektricitäten ergeben; dies esultat besteht aber, wie ich seither fand, nur so lange, als ie Strömungsgeschwindigkeit der Luft eine gewisse Grenze icht übersteigt. Bei genügend schneller Strömung verliert er Condensator positive Ladung schneller als negative.[1])

38. Frische Luft ist wirksamer als Luft, welche der Wirung schon unterworfen war.

Schon früh fiel mir auf, dass in allen Fällen die am lektroskop beobachtete Wirkung nicht proportional der Dauer er Belichtung, sondern sehr verzögert wächst, wie das folgende eispiel zeigt.

Geseifte Platte parallel dem Fenster; Anfangsspannung + 217 Volt.

Dauer der Bestrahlung	Verlust	$\frac{\text{Verlust}}{\text{Dauer}}$
sec	Volt	$\frac{\text{Volt}}{\text{sec}}$
5	10	2,0
10	12	1,2
20	17	0,85
30	24	0,80

Ausserdem zeigte sich bei langdauernden Versuchsreihen ie Wirkung auf eine positive Platte jedesmal in beständiger bnahme begriffen, bis sie zuletzt fast versagte, um aber nach urzer Lüftung des Zimmers durch Oeffnen der Fenster in er ursprünglichen Stärke sofort wiederzukehren. Die an sich eringe Wirkung auf die negative Platte schien dagegen durch ie Lüftung geschwächt zu werden.[2])

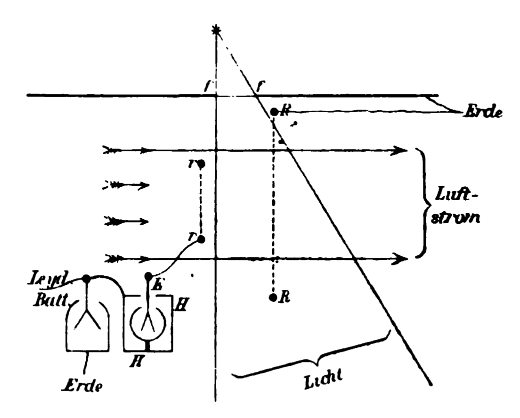
---

1) Das Bestrahlungsgefäss bot hier blanke Glaswände dar. — Von em Verfolg obiger Versuche habe ich zunächst abgesehen, weil es hwierig schien, von dauernder Vollständigkeit der Benetzung unzugängcher Innenwände und damit von der Reinheit der Versuche sich zu berzeugen.

2) Um jederzeit vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde schon üh im Laufe der Versuche die Vorsicht gebraucht, stets nur mit kurzen elichtungen und bei häufig wiederholter Zimmerlüftung, oder, an wind-

Ausser mit dem Freiwerden von positiver Elektricität in der Luft (35, 36) hängen diese Ermüdungserscheinungen vielleicht auch mit der Anhäufung der durch das Licht erzeugten Nebelkerne in der Zimmerluft zusammen.[1])

39. Wie das Vorhergehende (34—37) zeigt, führen die Eigentümlichkeiten der durch ultraviolettes Licht leitend gewordenen Luft zu denselben, der Theorie der Elektrolyse entnommenen Vorstellungen, welche durch Hrn. J. J. Thomson und seine Mitarbeiter an anderen Fällen der Elektricitätsleitung durch Gase bereits entwickelt und als fruchtbar gezeigt worden



sind und in welchen Träger positiver und negativer Elektricität von verschiedener Natur und daher auch verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit im leitenden Gase angenommen werden.

Ich habe die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Träger der durchstrahlten Luft folgendermaassen bestimmt.[2])

stillen Tagen, bei offenen Fenstern zu arbeiten. Auch wurde die als Lichtquelle dienende Funkenstrecke von einem dichten, innen mattschwarzen Gehäuse umgeben, das bis zur Fensterfläche reichte und durch welches beständig ein Luftstrom gesaugt wurde, der an der Fensterfläche eintrat.

1) Die Herren Elster u. Geitel fanden im Falle der spontanen Elektricitätszerstreuung in der freien Luft einen hemmenden Einfluss von Staub. (Terr. Magn. u. atm. Elektricität **4.** p. 213. 1899 und Ann. d. Phys. **2.** p. 435. 1900.) Man vergleiche indessen für unseren Fall auch die erste Fussnote zu 45.

2) Nach dem benutzten Princip ist in einem anderen Falle bereits von Hrn. J. Zeleny verfahren worden (Phil. Mag. (5) **46.** p. 122. 1898).

ei rechtwinklige Metallrahmen *r r* und *R R* waren mit Leinen-
en bespannt, sodass jeder Rahmen ein Netz von etwa 1 cm²
schenweite bildete. Diese beiden Netze waren einander
allel in 5 cm gegenseitigem Abstand so am Quarzfenster *f f*
gestellt, wie es vorstehende Figur (p. 310) zeigt. Das kleinere
z *r r* maass (7 cm)², das grössere, hochkant gestellte Netz *R R*
×24 cm². Die Luft zwischen den Netzen wird durchstrahlt,
bei jedoch die Lichtgrenze 2 cm von dem kleineren Netz ent-
nt blieb[1]), welches mit dem mikroskopisch zu beobachtenden
ktroskop *E* in der Hülle *HH* (36) verbunden und positiv
aden ist. Das grössere Netz hat Erdcontact. Ein Centri-
alventilator bläst quer durch beide Netze einen Luftstrom,
breiter ist als das kleinere Netz. Die Geschwindigkeit
Luftstromes ist regulirbar und wird durch ein kleines
alenkreuzanemometer gemessen[2]), welches hierzu zwischen
beiden Netze gebracht werden kann. Es wurde nun für
schiedene Geschwindigkeiten des Luftstromes jedesmal der
nnungsverlust des geladenen Netzes bei 10 sec langer Be-
hlung gemessen. Ohne Licht war auch beim schnellsten
utzten Luftstrom kein Verlust in dieser Zeit zu bemerken.
erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Geschwindigkeit der Luft	Verlust in 10 sec	Geschwindigkeit der Luft	Verlust in 10 sec
m/sec	Volt	m/sec	Volt
0	58	1,16	9
0,29	42	1,30	0
0,46	36	1,46	0
0,79	15	2,10	0
1,02	11		

Verluste und Geschwindigkeiten sind hiernach nahezu in
arer Beziehung zu einander bis zur Geschwindigkeit 1,30 m/sec

1) Ohne diese Vorsicht war es aus leicht ersichtlichem Grunde nicht
lich, durch den Luftstrom die Entladung ganz zum Stillstand zu
gen.

2) Die Angaben des Instrumentes wurden durch Herumbewegen
elben mit bekannter Geschwindigkeit auf der Centrifugalmaschine
rolirt, wobei übrigens die vom Verfertiger (Firma Fuess) dem In-
ment beigegebene Correctionstabelle als zutreffend befunden wurde.

hin. Dies entspricht der einfachen Vorstellung, dass die Ge-
schwindigkeit der Träger relativ zu den Netzen gleich ist de
Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit und der Luftge-
schwindigkeit und lässt annehmen, dass die angewandte elek-
trische Kraft gross genug war, um Diffusion der Träger nich
merklich in Betracht kommen zu lassen. Eine in graphische
Darstellung den Versuchspunkten angepasste gerade Lini
schneidet an der Stelle 1,30 m/sec die Nulllinie der Verluste
diese Geschwindigkeit ist danach die wirkliche Wanderungs
geschwindigkeit der negativen Träger in unserem Falle. Di
dabei wirksame elektrische Kraft war 208 Volt auf 5 cm od
41,6 Volt/cm. Darf man annehmen, dass Geschwindigkeit un
Kraft einander proportional wachsen (vgl. 41), so ist die fü
1 Volt/cm geltende Wanderungsgeschwindigkeit der negative
Träger 3,13 cm/sec. Es ist dies nahe das Doppelte des von Hrn
Rutherford in verschiedenen anderen Fällen der Elektricität
leitung durch Luft für die negativen Träger gefundenen Wertes.

40. Aus der Geschwindigkeit kann auf die Natur de
Träger geschlossen werden.

Jeder Träger wird Zusammenstössen mit den Molecüle
der Luft ausgesetzt sein. Wir nehmen an, dass in Hinsic
der durch einen solchen Zusammenstoss bewirkten mittlere
Geschwindigkeitsänderung Träger und Luftmolecüle als kuge
förmige Massen m und M betrachtet werden können, die n
centrale Kräfte aufeinander ausüben. Ist dann der auge
blickliche Wert der Wanderungsgeschwindigkeit des betrachtet
Trägers unmittelbar vor einem Zusammenstoss v, so find
man durch Anwendung des Princips vom Schwerpunkt und d
der lebendigen Kraft die nach dem Stosse übrig bleiben
Geschwindigkeitscomponente in Richtung von v, d. i. in Richtu
des vorhandenen elektrischen Feldes im Mittel für alle vo
kommenden Arten des Zusammenstosses gleich $v\,m/(m+M$
Die Verminderung der augenblicklichen Wanderungsgeschwind
keit v des Trägers durch einen Zusammenstoss ist daher
Mittel $v\,M/(m+M)$. Im Falle des stationären Zustandes w
dieser Geschwindigkeitsverlust ausgeglichen durch die zwisch
je zwei Zusammenstössen stattfindende Beschleunigung

1) E. Rutherford, Proc. Cambridge Phil. Soc. 9. (8) p. 416. 18

Trägers im elektrischen Felde F infolge seiner elektrischen Ladung e, sodass ist

$$\frac{e}{m} F \frac{L}{V} = v \frac{M}{m + M},$$

wo L die mittlere freie Weglänge, V die mittlere Geschwindigkeit der Molecularbewegung des Trägers ist, welch letztere gross gegen die Wanderungsgeschwindigkeit v und derselben superponirt angenommen wird. Die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit ω ist die mittlere Geschwindigkeit der gleichförmig beschleunigten Bewegung des Trägers zwischen zwei Zusammenstössen:

$$\omega = v \frac{m}{m + M} + \frac{e}{2\,m} F \frac{L}{V},$$

oder, mit dem aus der vorhergehenden Gleichung folgenden Werte von v:

$$\omega = \frac{L}{V} e F \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{2\,m}\right).$$

Nun ist die mittlere freie Weglänge L einer in geringer Menge in einem Gase vorhandenen fremden Molecülgattung, als welche wir die Träger ansehen, gleich $V / N \pi s^2 \sqrt{V^2 + W^2}$, wo W die mittlere moleculare Geschwindigkeit des Gases, N die Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit und $s = r + R$ die Summe der mittleren Radien von Träger und Molecül ist.[1]) Dies benutzt, wird die Wanderungsgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{e F}{N \pi s^2 \sqrt{V^2 + W^2}} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{2\,m}\right).$$

Sei (a) die Masse der Träger m klein gegen die Masse der Gasmolecüle M, so wird, bei Einführung der Gasdichte $D = N M$,

(a) $$\omega_a = \frac{1}{2\pi} \frac{e F}{D s^2 W} \sqrt{\frac{M}{m}};$$

sei (b) $m = M$, so wird

(b) $$\omega_b = \frac{3}{2\pi\sqrt{2}} \frac{e F}{D s^2 W};$$

1) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) **19**. p. 29. 1860.

sei endlich (c) m gross gegen M, so ist

$$\text{(c)} \qquad \omega_c = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{e F}{D s^2 W}.$$

41. Die vorstehenden Gleichungen enthalten die von Hrn. Rutherford in zwei Fällen der Elektricitätsleitung durch Gase festgestellten Regelmässigkeiten.[1]) So wurde von Hrn. Rutherford die Wanderungsgeschwindigkeit ω proportional der Feldstärke F gefunden und verkehrt proportional dem Gasdrucke, der bei gleichbleibender Temperatur durch N gemessen wird. Was den Einfluss der Natur der Gases anlangt, so kann nur der Fall (b) oder (c), nicht (a) Hrn. Rutherford's Beobachtungen darstellen, nach welchen die Wanderungsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen sehr verschieden ist. Denn das Product $D . W$ ist bei verschiedenen Gasen unter sonst gleichen Umständen proportional $\sqrt{M}$ und das in s enthaltene R ist für alle Gase ziemlich nahe dasselbe[2]), woraus hervorgeht, dass ω_a nahezu unabhängig von der Natur des Gases ist, während ω_b und ω_c verkehrt proportional der Quadratwurzel aus der Gasdichte sind. Das letztere aber scheint nach Hrn. Rutherford's Beobachtungen der Wirklichkeit zu entsprechen.[3])

42. Setzt man $e = 6{,}6 . 10^{-10}$ C.G.S. statisch, was Hrn. J. J. Thomson's Bestimmungen der Ladung negativer Träger in zwei Fällen von Elektricitätsleitung durch Gase entspricht[4]), $D = 0{,}00123$ gr/cm³, $W = 447$ m/sec[5]), F und ω nach dem angestellten Versuche (39) $F = 41{,}6$ Volt/cm $= 0{,}139$ C.G.S. statisch, $\omega = 1{,}30$ m/sec, so findet man mit Gleichung (b) $s = 0{,}65 . 10^{-6}$ mm. Dies rechtfertigt die Anwendung dieser

---

1) E. Rutherford, l. c. p. 413—416.

2) Vgl. O. E. Meyer, Kinet. Theorie d. Gase, p. 319 u. ff. 1899.

3) Hr. Rutherford findet die Geschwindigkeiten in Luft, Wasserstoff, Kohlensäure in einem Falle wie 1 : 2,8 : 0,56 (l. c. p. 415), in einem anderen Falle wie 1 : 3,3 : 0,67 (nach Columne 2 der Tabelle p. 416 l. c.); die reciproken Wurzeln der Dichten sind 1, 3,80, 0,812.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **46.** p. 528. 1898; (5) **48.** p. 557. 1899.

5) O. E. Meyer, l. c. p. 59.

leichung[1]) und zeigt einzelne Molecüle, vielleicht Atome als egative Träger an.

43. Die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Träger aben wir bereits für sehr klein erklärt, denn sie folgten mehr len Strömungen der Luft als den elektrischen Kräften Darf nan annehmen, dass diese Träger von einheitlicher Beschaffeneit sind[2]), so kann eine Schätzung ihrer Geschwindigkeit olgendermaassen gewonnen werden. Wir fanden (36), dass las Fortströmen der Träger aus dem Raume zwischen dem 'enster und einer 5 cm von demselben aufgestellten Platte twa 15 sec dauerte. Im Mittel befindet sich dann jeder räger 15/2 = 7,5 sec lang im elektrischen Felde. Da nun on einer auf 217 Volt geladenen Platte in obiger Stellung ur etwa der zehnte Teil der gesamten in der Luft frei erdenden positiven Elektricität aufgefangen wurde, nämlich ur etwa der zehnte Teil der bei entgegengesetzter Ladung auf-efangenen negativen Elektricität (31), so beträgt die Wanderung ler positiven Träger in der verfügbaren Zeit von 7,5 sec nur etwa i cm/10 = 0,5 cm. Dem entspricht eine Geschwindigkeit von),5 cm/7,5 sec = 0,067 cm/sec beim Gefälle von 217 Volt/5 cm, voraus die Wanderungsgeschwindigkeit 0,0015 cm/sec für Volt/cm folgt.

Aus dieser Geschwindigkeit ergiebt Gleichung (c) mit den chon benutzten sonstigen Daten (42) $2s = 2r + 2R = 56 . 10^{-6}$ mm der gleich etwa dem 70fachen des Moleculardurchmessers, was ie Voraussetzung des Falles (c) rechtfertigt und Complexe sehr ieler Atome als positive Träger anzeigt. Wollte man annehmen, ass jeder Träger mit mehreren Elementarquanten e geladen st, so würde dem ein noch grösserer Durchmesser entsprechen.

44. Um zu sehen, ob in den gegenwärtigen Versuchen asselbe äusserste ultraviolette Licht wirksam ist. welches die ebelkerne in der Luft bildet und von ihr absorbirt wird (8),

---

1) Für Molecüle der Luft als Träger wäre als Durchmesser nach iffusionsbeobachtungen und den Abweichungen vom Gay-Lussac-ariotte'schen Gesetz zu erwarten gewesen etwa $s = 2R = 0{,}80 . 10^{-6}$ mm). E. Meyer, l. c. p. 327).

2) Einige Beobachtungen, wie die in der Note zu (33) mitgeteilte, hienen mir anzudeuten, dass unter Umständen die Geschwindigkeit r positiven Träger nahe gleich der der negativen werden kann.

habe ich die Durchlässigkeit einiger Gase für die elektrische Wirkung geprüft. Das Gas war, langsam strömend, in einer 6,5 cm langen Kammer zwischen zwei 0,5 mm dicken Quarzplatten eingeschlossen. Die Funken standen 1 cm von der ersten Quarzplatte entfernt, die geseifte, auf + 2300 Volt geladene Platte 5 cm vom Fenster, welches an der zweiten Quarzplatte anlag. Es wurde 10 sec lang bestrahlt und ein Luftstrom blies beständig zwischen Platte und Fenster hindurch. Die Verhältniszahlen zwischen der in Volt gemessenen Wirkung bei Gasfüllung und bei Luftfüllung der Absorptionskammer waren die folgenden:

Wasserstoffgas	Kohlensäure	Luft	Leuchtgas
2,0	1,3	1,0	0,0

Es ist also unzweifelhaft, dass die Luft die wirksamen Strahlen absorbirt.

45. Nach allem Mitgeteilten, besonders aber nach dem Ausfall derjenigen Versuche, in welchen das Licht frei durch die Luft strahlte (22—28), wird als erwiesen gelten können, dass das Volumen der durchstrahlten Luft der Sitz der studirten Wirkung des Lichtes ist. Zweifel können indessen darüber bestehen, ob nicht der in der Zimmerluft stets suspendirte und also mitbestrahlte Staub[1]) einen wesentlichen Anteil an der beobachteten Wirkung hatte. Ist dieser Staub der Hallwachs'schen lichtelektrischen Wirkung zugänglich und ist er in genügender Menge vorhanden, so würde er in der That, auch ohne Einfluss des Lichtes auf die Luft selbst, Erscheinungen wie die bisher beschriebenen hervorbringen müssen.

1) Geringe Mengen von Schornsteinrauch dürften nach der Lage des Arbeitszimmers die hauptsächlichste Verunreinigung der benutzten Luft gewesen sein, auf deren Reinheit im übrigen stets geachtet wurde. Absichtliches Brennen vieler Gasflammen beeinflusste übrigens die Wirkung nicht bemerkbar, ebensowenig dichter Salmiaknebel in der Nähe der geladenen Platte. Sichtbarer Nebel von Tabakrauch verstärkte die Wirkung ein wenig; dichte Wolken dieses Rauches, in die belichtete Luft geblasen, verstärkten sie sehr.

icht bewegliche negative Träger würden von ihm ausgehen, hrend er selbst schwer bewegliche positive Kerne bildete.

Solcher Annahme steht indessen entgegen, dass die in seren Versuchen wirksamen negativen Träger einen Dampfahl nicht beeinflussen, noch auch von ihm beeinflusst werden, e das Folgende zeigt, während die durch ultraviolettes Licht festen oder flüssigen Körpern erzeugten negativen Träger hr wirksame Kerne der Dampfcondensation sind.[1])

Seitlich an dem scharfbegrenzten, aus dem Quarzfenster ingenden Lichtbündel, in 7 cm Entfernung von dessen Rande, findet sich ein mit feinem Schleier überzogener Rahmen lirt aufgestellt, demselben gegenüber, jenseits der Axe des chtbündels, eine mit der Erde verbundene, geseifte, grössere etallplatte. Ein mit dem Schleierrahmen verbundenes Elekskop zeigt dann die entladende Wirkung des Lichtes wie (22). Da nun das Potential des Rahmens auf 200 bis 00 Volt gehalten wurde, betrug die zwischen ihm und der cm entfernten Platte wirksame Kraft 16 bis 300 Volt/cm, s nach der gefundenen Wanderungsgeschwindigkeit der gativen Träger (39) die Dauer ihrer Wanderung von der chtgrenze bis zum Schleier zu 0,14 bis 0,007 sec ergiebt. ar nun ein Dampfstrahl in verschiedenen Stellungen in der ihe des positiv geladenen Schleiers, zwischen ihm und der chtgrenze angebracht, ohne und auch mit Benutzung des ntels (9), so erfolgte doch in keinem Falle die Reaction s Strahles früher als 2,0 sec nach Anfang der Belichtung. war auch gleichgültig für die Dauer bis zum Eintritt der action ob der Schleier positiv, negativ elektrisch oder unladen war.

Die an einer parallel dem Fenster aufgestellten, geseiften atte beobachtete elektrische Wirkung (81) wurde auch durchs nicht bemerkbar geändert, wenn ein Dampfstrahl zwischen r Platte und dem Fenster austrat, ebenso nicht wenn dichter assernebel, von dem in einiger Entfernung befindlichen ampfrohr kommend, den Raum zwischen Platte und Fenster füllte. Wirkten die Träger der negativen Elektricität als ndensationskerne, so hätte die Entladung der positiven

1) P. Lenard u. M. Wolf, Wied. Ann. 37. p. 444. 1889.

Elektricität hier vermindert werden müssen, und ausserdem war zu erwarten, dass Staub der Zimmerluft hier mit Wasser überzogen und also lichtelektrisch unwirksam würde.

46. Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich ausserdem, dass die durch das ultraviolette Licht in der Luft erzeugten Nebelkerne, welche durch Hrn. Wilson und in der vorigen Mitteilung studirt wurden, nicht identisch sind mit den gegenwärtig untersuchten Trägern negativer Elektricität.[1]) Ich habe aber auch kein Zeichen dafür erhalten, dass jene Kerne etwa identisch seien mit den Trägern der positiven Elektricität.

Strömte der am Fenster stark reagirende Dampfstrahl gegen ein ausser Licht befindliches Drahtnetz oder gegen eine mit Eis gekühlte Metallfläche, so sammelte sich an diesen keine am Exner'schen Elektroskop bemerkbare Ladung, auch dann nicht, wenn der Dampfstrahl im Felde eines stark geladenen Condensators sich befand, welcher die negative Elektricität aus seinem Bereich entfernen sollte. Nur dann zeigte sich sofort Ladung am Drahtnetz, und zwar negative, wenn die blanke negative Platte des Condensators vom Licht getroffen war, was als Hallwachseffect auf diese Platte und Nebelkernwirkung der negativen Träger dieses Effectes zu deuten ist.

An der oberen Wölbung einer 50 cm hohen Glasglocke befand sich ein Quarzfenster, durch welches das Funkenlicht in die Luft der Glocke strahlen konnte. Am Boden der Glocke war eine wohl isolirte, mit dem Quadrantelektrometer verbundene, mit Seifenlösung überzogene Platte angebracht; die Wände der Glocke waren mit Wasser benetzt. Hatte das Licht eine Zeitlang in die nahezu staubfreie Luft der Glocke gestrahlt, so entstand bei nachheriger plötzlicher Expansion der Luft eine Wolke im oberen, unter dem Fenster befindlichen Teil der Glocke. Während nun die Wolke langsam sich senkte, wurde am Quadrantelektrometer der Augenblick erwartet, wo sie auf die Platte am Boden sich niederliess. Es trat dann aber entweder keine oder nur eine geringe, weniger als 0,2 Volt entsprechende Bewegung am Elektrometer ein,

---

1) Es stände dies auch in Widerspruch mit Versuchen von Hrn. Wilson, l. c., Phil. Trans. **193.** p. 305. 1899.

ı wechselndem, meist negativem Vorzeichen. Die Druck-
:minderung bei der Expansion betrug etwa 8 cm Quecksilber;
r Anfangsdruck war Atmosphärendruck.

47. Die mitgeteilten Versuche zeigen also im ganzen vier
rschiedene Producte des Lichtes in der durchstrahlten atmo-
härischen Luft an: Träger negativer Elektricität, welche ge-
idene Atome oder Molecüle zu sein scheinen, Träger positiver
lektricität von grösseren Dimensionen, Nebelkerne, welche
nelektrisch sind, und Ozon.

Kiel, den 15. August 1900.

(Eingegangen 17. August 1900.)

11. *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des neutralen Punktes von Thermoelementen;* *von Anton Abt.*

Es ist bekannt, dass die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes von dem Temperaturunterschiede seiner Lötstellen abhängig ist und dass jene mit diesem bis zu einer gewissen Grenze zunimmt. Wird die eine Lötstelle constant auf 0° erhalten und die andere allmählich erwärmt, so nimmt die elektromotorische Kraft bis zu einer gewissen Grenze zu, allein diese derselben Temperaturerhöhung, z. B. um 1°, entsprechende Zunahme der elektromotorischen Kraft nimmt in den meisten Fällen ab, und letztere erreicht bei einer gewissen Temperatur der erhitzten Lötstelle ihren grössten Wert. Ueber diese Temperatur hinaus nimmt die elektromotorische Kraft fortwährend ab, sinkt bei einer gewissen Temperatur auf Null und ändert über diese hinaus ihr Vorzeichen. Der beobachtete Ausschlag der Galvanometernadel ist negativ geworden, der thermoelektrische Strom hat seine Richtung geändert.

Bezeichnet man die elektromotorische Kraft des Thermoelementes mit E, die Temperaturen der Lötstellen mit t_1, t_2, so ist für die gewöhnlich gebrauchten Thermoelemente die elektromotorische Kraft nach Avenarius[1]) hinlänglich genau ausgedrückt durch folgende Relation:

$$E = a(t_1 - t_2) + b(t_1^2 - t_2^2), \tag{1}$$

oder

$$E = (t_1 - t_2)[a + b(t_1 + t_2)], \tag{2}$$

in welcher a und b zwei von der materiellen Beschaffenheit des Thermoelementes abhängige Constanten sind.

Aus (2) folgt $E = 0$, wenn $t_1 + t_2 = -a/b$ ist, ferner, dass E den grössten Wert erreicht, wenn $t_1 - t_2 = -a/2b$ ist. Bezeichnet man diesen Temperaturunterschied mit T, so ist

$$T = -\frac{a}{2b}, \text{ oder auch } T = \frac{t_1 + t_2}{2}. \tag{3}$$

Wird die eine Lötstelle auf 0° erhalten, so ist $t_1 = 0$ und $T = t_2/2$, d. h. in diesem Falle ist die Temperatur, bei

1) Avenarius, Pogg. Ann. 119. p. 406. 1863; 122. p. 193. 1864.

ıer E den höchsten Wert erreicht, gerade die Hälfte von jener, relcher der thermoelektrische Strom wieder verschwindet. Relation (2) nimmt nun folgende einfachere Gestalt an:

$$E = a\,t_1 + b\,t_1^2.$$

Aus dieser folgt nun:

$$t_1 = -\frac{a}{2\,b} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2\,b}\right)^2 - \frac{E}{b}}.$$

Aus (5) ergiebt sich, dass für zwei solche Temperaturen, welchen die eine um ebenso viel grösser, als die andere er als T ist, die elektromotorische Kraft denselben Wert Man nennt deshalb die Temperatur T nach Thomson, ıer dieselbe zuerst bestimmte, den *neutralen Punkt* des moelementes. Die Bestimmung desselben erfolgt auf Grund Gleichung (2). Zu diesem Behuf werden die Temperaturen Lötstellen so lange geändert, bis der Strom verschwindet, giebt das arithmetische Mittel dieser beiden Temperaturen ıeutrale Temperatur.

Zur Beobachtung derselben wurden verschiedene Verfahren wendet. Ein einfaches, namentlich zu Vorlesungsversuchen Demonstration des neutralen Punktes wegen seiner Einıeit geeignetes Verfahren ist folgendes.

An einem viereckigen Holzgestell G (Figg. 1 u. 2), welches er Mitte eine viereckige Oeffnung hat, sind an beiden n dicke, mit gleicher Oeffnung versehene Asbestplatten A, A ıtigt. In den beiden Oeffnungen der Asbestplatten steckt ierseitiges Stahlprisma P, dessen Länge 14,9 cm, Breite m und Höhe 3,8 cm beträgt. An dem einen Ende desn befinden sich nahe zu einander zwei Bohrungen, eine cale n zur Aufnahme des Gefässes eines Thermometers T, eine horizontale r zur Aufnahme der einen Lötstelle eines moelementes. Letztere wird behufs Erreichung eines guten llischen Contactes mittels der Schraube s an das Prisma drückt. Die mit einer Oeffnung versehene Holzleiste l das Thermometer T in verticaler Lage. Das ganze Geruht auf zwei schmalen Eisenplatten F. Zum Versuche zwei solche Gestelle G_1 und G_2 (Fig. 1) notwendig.

Die Thermoelemente $d\,a\,b\,c$ werden aus Metalldrähten Metallstreifen hergestellt. Jedes besteht aus drei Teilen,

die Teile da und cb aus demselben und ab aus einem anderen Metall, welche bei a und b zusammengelötet sind. Die Lötstellen a und b werden, wie aus Fig. 2 ersichtlich, in die Bohrungen r der beiden Prismen gesteckt und durch Anziehung der Schrauben s der zur Wärmeleitung nötige Contact hergestellt.

Vor dem Versuch werden die Hohlräume der Bohrungen zwischen den Wänden derselben und dem Thermometergefäss mit Eisenfeilicht gefüllt, die Enden c, d des Thermoelementes mittels Klemmschrauben mit den zum Galvanometer führenden Leitungsdrähten verbunden und in schmelzendes Eis getaucht,

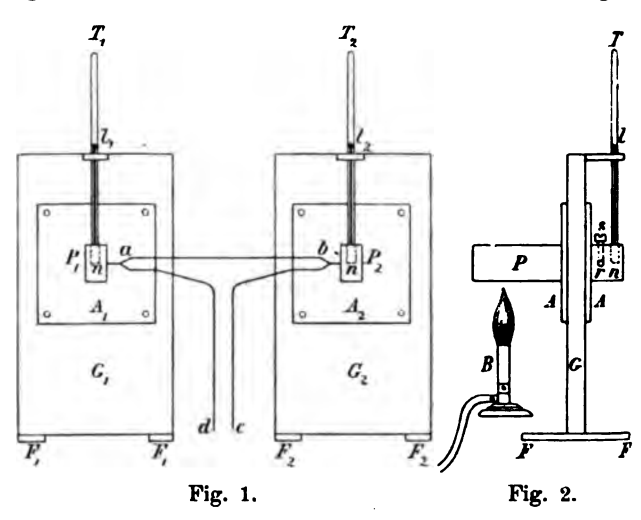


Fig. 1. Fig. 2.

dann die anderen Enden der Stahlprismen mittels der Flammen von Bunsenbrennern B erhitzt. Der entstehende Thermostrom wird mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, Scala und Fernrohr beobachtet. Zu Vorlesungsversuchen wird eine transparente Scala so aufgestellt, dass ein von einer passenden Lichtquelle kommendes und am Galvanometerspiegel reflectirtes Lichtbündel in normaler Richtung und gerade auf den Nullstrich der Teilung auffällt, wenn kein Strom im Galvanometerdraht vorhanden ist.

Wird bei dem Versuch nur die eine Lötstelle erhitzt, die andere constant auf der Temperatur der Luft erhalten, so wächst mit zunehmender Temperatur die Intensität des Stromes sowie die entsprechende elektromotorische Kraft, jedoch sind

gleichen Temperaturerhöhungen entsprechenden Intensitäts-
ahmen nicht gleich, sondern immer kleiner, bis die elektro-
torische Kraft des Thermoelementes seinen höchsten Wert
eicht. Bei weiterer Zunahme der Temperatur beginnt die
ktromotorische Kraft abzunehmen, und zwar ebenfalls un-
ichmässig und sinkt bei einer gewissen Temperatur auf
ll, der Strom verschwindet, um dann über diese hinaus
ie Richtung zu ändern.

Alle diese Aenderungen sind aus der nachfolgenden
ellarischen Zusammenstellung ersichtlich, welche die Re-
tate einer mit einem Messing–Blei-Thermoelement aus-
ührten Versuchsreihe enthält. In der Tabelle bedeuten t_1
l t_2 die Temperaturen der Lötstellen, J die Intensität des
rmoelektrischen Stromes in Scalenteilen ausgedrückt, Z die
ahme der Stromintensität für je 10° Temperaturerhöhung.

Zu dem Versuch wurde ein Spiegelgalvanometer mit einem
atischen Nadelsystem von geringem Gewichte und einer
wingungsdauer von 7 Secunden, und eine transparente
la mit 2 cm langen Scalenteilen verwendet. Die eine Löt-
le wurde auf der Temperatur der Luft (t_2) erhalten und
andere in der angegebenen Weise erhitzt. Zur Bestimmung
Temperaturen wurden Thermometer aus Jenaer Glas be-
zt, welche oberhalb des Quecksilbers mit comprimirtem
drogengas gefüllt waren, und deren Scala bis 300 bez.
)° Celsius reichte.

I. Thermoelektrisches Verhalten eines Messing–Blei-thermoelementes.

t_1	t_2	J	Z	t_1	t_2	J	Z
,0	18,5	−0,4	0,0	120,0	19,5	1,4	0,00
,0	18,5	−0,2	0,2	130,0	19,5	1,24	−0,16
,0	18,5	0,3	0,5	140,0	19,5	1,1	−0,14
,0	19,0	0,6	0,3	150,0	19,5	1,0	−0,10
,0	19,0	0,8	0,2	160,0	19,5	0,9	−0,10
0,0	19,0	1,0	0,2	170,0	20,0	0,7	−0,20
0,0	19,0	1,2	0,2	180,0	20,0	0,5	−0,20
0,0	19,0	1,3	0,1	190,0	20,0	0,3	−0,20
0,0	19,0	1,35	0,05	200,0	20,0	0,0	−0,30
0,0	19,5	1,4	0,05	210,0	20,0	−0,4	−0,40
0,0	19,5	1,4	0,00				

Es hatte also die elektromotorische Kraft dieses Thermoelementes seinen höchsten Wert (1,4) innerhalb der Temperaturdifferenzen von 80,5° und 100,5° erreicht, und der neutrale Punkt desselben liegt in der Nähe von (200 + 20) : 2 = 110° C. Der Strom geht an der erwärmten Lötstelle von Blei zum Messing. Die Intensität des Stromes wächst anfangs schneller, dann immer langsamer und ändert sich in der Nähe des neutralen Punktes nicht merklich. Ueber diesen hinaus ist die Abnahme der Stromintensität anfangs geringer, dann immer grösser, bis letztere auf Null sinkt und dann die Richtung des Stromes sich ändert.

Behufs genauerer Bestimmung des neutralen Punktes wurden beide Stahlprismen erhitzt und die Flammen der Bunsenbrenner so lange regulirt, bis der Lichtindex wieder auf den Nullpunkt der Scala fiel. Die in diesem Moment abgelesenen Temperaturen t_1, t_2 der beiden Lötstellen und die aus denselben berechneten Werte von T sind in Tab. II zusammengestellt.

II. **Neutraler Punkt des Messing–Bleithermoelementes.**

t_1	t_2	J	$t_1 + t_2$	T
163°	65°	0	228°	114°
186	46	0	232	116
190	44	0	234	117
191	43	0	234	117
193	41	0	234	117
150	84	0	234	117

Aus den letzten vier Beobachtungen ergiebt sich der neutrale Punkt dieses Thermoelementes zu 117° C.

Mit einem Eisen–Silberthermoelement habe ich zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei der einen wurde nur die eine Lötstelle erhitzt, die andere auf der Temperatur der Luft erhalten. Bei der zweiten Versuchsreihe wurden beide Lötstellen erhitzt. Die Nadelausschläge wurden wieder an der transparenten Scala abgelesen. Die beobachteten Resultate findet man in den Tab. III und IV angeführt. In der Columne t sind die Temperaturen der erhitzten Lötstelle, in der Columne J

Scalenteilen ausgedrückte Intensität des Stromes, in der
ne Z die Zunahme der Intensität für je 5° Temperatur-
ıng enthalten.

ıenderung der Stromstärke eines Eisen—Silberelementes hitzung der einen Lötstelle, während die andere auf der ratur der Luft (20° C.) erhalten wurde. Im Stromkreise war ein Widerstand von 20 Ω eingeschaltet.

J	Z	t	J	Z	t	J	Z
0,8	0,0	115°	8,3	0,2	215°	11,55	0,1
2,0	1,2	125	8,8	0,5	220	11,60	0,05
2,7	0,7	130	9,0	0,2	225	11,70	0,10
3,2	0,5	135	9,2	0,2	230	11,75	0,05
3,7	0,5	140	9,4	0,2	235	11,75	0,00
4,1	0,4	145	9,6	0,2	240	11,80	0,05
4,5	0,4	150	9,7	0,1	245	11,90	0,10
4,9	0,4	155	9,9	0,2	250	12,00	0,10
5,2	0,3	160	10,1	0,2	255	12,00	0,00
5,6	0,4	165	10,3	0,2	260	12,05	0,05
6,0	0,4	170	10,4	0,1	265	12,10	0,05
6,2	0,2	175	10,6	0,2	270	12,10	0,00
6,5	0,3	180	10,7	0,1	275	12,10	0,00
6,8	0,3	185	10,85	0,15	280	12,05	−0,05
7,1	0,3	190	11,00	0,15	285	12,03	−0,02
7,4	0,3	195	11,10	0,10	290	12,01	−0,02
7,7	0,3	200	11,25	0,15	295	12,00	−0,01
7,9	0,2	205	11,35	0,10	300	11,99	−0,01
8,1	0,2	210	11,45	0,10			

uch bei diesem Thermoelement ist die Zunahme der
intensität anfangs grösser, dann immer kleiner, inner-
;ewisser Grenzen der Temperaturdifferenz merklich pro-
ıal und in der Nähe des Maximums ist die Aenderung
)en fast unmerklich. Den grössten Wert (12,1) hatte es
0° C. erreicht. Ueber diese Temperatur hinaus war die
ıme der Stromstärke entsprechend dem Verlauf beim
gen anfangs kleiner, dann immer grösser und innerhalb
Grenzen der Temperaturdifferenz merklich proportional.
iesem Versuch konnte mit dem angewandten Thermo-
die Temperatur der erhitzten Lötstelle nur bis 300° C.

gemessen werden, aus diesem Grunde musste der Versuch hier unterbrochen werden.

Zur Bestimmung des neutralen Punktes wurden beide Prismen, bez. Lötstellen des Thermoelementes erhitzt und die Flammen so lange regulirt, bis der Lichtindex auf den Nullpunkt der Scala, die Magnetnadel in den magnetischen Meridian zurückkehrte. Die beobachteten Resultate waren folgende.

IV. Neutraler Punkt eines Eisen—Silberelementes.

t_1	t_2	$t_1 + t_2$	T
292° C.	263° C.	555° C.	277,5° C.
290	264	554	277,0
287	265	552	276,0
		Mittel	276,8° C.

Das thermoelektrische Verhalten eines Zink—Eisenelementes wurde nach diesem Verfahren mit Fernrohr und Millimeterscala beobachtet. Die Beobachtungsresultate sind in der folgenden Tab. V nur teilweise enthalten, nämlich bis zu dem grössten Wert des thermoelektrischen Stromes und etwas darüber hinaus, und dann in der Nähe des neutralen Punktes. t_1, t_2 und J haben dieselbe Bedeutung wie früher, t_2 bedeutet die Temperatur der erhitzten Lötstelle.

V. Thermoelektrisches Verhalten eines Zink—Eisenelementes.

t_1	t_2	J	t_1	t_2	J	t_1	t_2	J
22,5°	100°	4,4	22,8°	190°	8,1	23°	255°	8,3
22,8	110	5,0	22,8	195	8,2	23	260	8,2
22,8	120	5,55	23	200	8,3	23	270	8,1
22,8	130	6,20	23	205	8,4	23	275	8,0
22,8	140	6,55	23	210	8,4	23	280	7,8
22,8	150	6,90	23	215	8,5	23	285	7,6
22,8	155	7,10	23	225	8,5	~	~	~
22,8	160	7,25	23	230	**8,55**	24,8	438	0,10
22,8	165	7,45	23	235	8,50	24,8	439	0,05
22,8	175	7,85	23	240	8,45	24,8	440	−0,05
22,8	180	7,90	23	250	8,4	24,8	441	−0,10

Es wurde also bei diesem Element der grösste Ausschlag (8,55) der Galvanometernadel bei den abgelesenen Temperaturen $t_1 = 23^0$ und $t_2 = 230^0$ beobachtet. Die Temperaturen, bei welchen die Richtung des Thermostromes sich änderte, lassen

ch aus den Temperaturen, bei welchen die kleinsten Werte ır J beobachtet wurden, ermitteln. Es ist nämlich:

	t_1	t_2	J	$t_1 + t_2$	$\frac{t_1 + t_2}{2}$
	24,8°	439°	0,05	463,8°	231,9°
	24,8	440	−0,05	464,8	232,4
Mittel	24,8	439,5	0,00	464,3	232,15

Dieser Wert (232,15°) des neutralen Punktes ist um 2° :össer, als die Temperatur (230°), bei welcher der höchste /ert für J beobachtet wurde. Die Correction wegen des ɜrausragenden Quecksilberfadens beträgt für $t_2 = 439°$, an- iherungsweise 33°, und der neutrale Punkt 249°.

(Eingegangen 8. August 1900.)

12. *Ueber Adsorption von Gasen an Glasp*
von P. Mülfarth.

(Auszug aus der Bonner Dissertation.)

Diese Arbeit, die im physikalischen Institut der Ui
Bonn ausgeführt wurde, hatte den Zweck, die höch
würdigen Resultate über Adsorption von Kohlensäure
fäden, die R. Bunsen in den Jahren 1883—1886
machte[1]), für Glaspulver einer Prüfung zu unterziehen.
würdig waren diese Bunsen'schen Resultate vor allem :
als sie allen bisherigen Forschungen über Adsorptio
kommen widersprachen.

Alle Forscher vor Bunsen fanden die Adsor
einigen Stunden, höchstens in ein paar Tagen vollen
adsorbirte Menge (d. h. das auf 0° und 760 mm reducirte
Gasvolumen) wuchs mit steigendem Druck, nahm ab mit steigender Temperatur, die Anwesenheit von Feuchtigkeit spielte eine sehr geringe Rolle.

Nach Bunsen braucht die Adsorption zu ihrer Vollendung Monate, ja Jahre; die adsorbirte Menge nimmt zu mit steigender Temperatur, während Druckschwankungen von einer halben Atmosphäre noch ohne Einfluss bleiben. Den Grund dieser hier nur kurz skizzirten Erscheinungen[3]) glaubte er einzig und allein in der an den Glasfäden „capillar" festgehaltenen Wasserhaut suchen zu müssen.[4])

1) R. Bunsen, Wied. Ann. **20.** p. 545. 1883; **22.** p. 145. 1884; **24.** p. 321. 1885; **29.** p. 161. 1886.

2) Vor allem denen von H. Kayser, Wied. Ann. **14.** p. 453. 1881; **15.** p. 624. 1882; **21.** p. 495. 1884; **22.** p. 416. 1884.

3) Hinsichtlich der Details müssen wir auf die Originalabhandlungen verweisen.

4) Andere Literatur über Adsorption von Gasen an der Oberfläche fester Körper ist diese: Fontana, Memorie di mat. e fis. della soc. ital. **1.** p. 679. 1777; Scheele, Abhandlung von der Luft und dem Feuer, § 96. 1777; Rouppe u. van Noorden, Scherer's Journ. **3.** p. 300. 1779; Priestley, Lichtenb. Mag. **1.** 4. Stück. p. 125. 1781; Morveau, Gazette salutaire, 30. Mai 1782; Morozzo, Lichtenb. Mag. **2.** 2. Stück. p. 7 u. p. 17. 1783, **2.** 3. Stück. p. 72. 1784, Gilb. Ann. **17.** p. 239. 1804, Gehlen's Journ. **2.** p. 159. 1806; Beamé, Crell's chem. Ann. **2.** p. 174. 1784; Acharet,

§ 1.

Der Apparat hat im wesentlichen dieselbe Gestalt wie der Hrn. Prof. Kayser früher benutzte und angegebene[1] (vgl. 1). Er besteht aus einem Glasröhrensystem, O dient als ...meter; die Röhre l von etwa 1 m Länge ist oben zu ... kleinen Kugel a ausgeblasen, welche am unteren, capillar ... übergehenden Ende eine Marke m trägt. Etwas unter... führt ein Ansatzrohr seitlich zur Töpler-Hagen'schen

... 101; Saluzzo, Memoir. de l'Acad. des Scienc. à Turin 1786. 1787; ...ereiner, Schweigger's Journ. **10.** p. 272; Ingenhouss, Scherer's ... **1.** p. 529. 1797; van Mons, l. c. **3.** p. 245. 1799, **4.** p. 123. 1800; ...umboldt, l. c. **3.** p. 217. 1799; Parrot u. Grindel, l. c. **4.** p. 437. ...; L. Brugnatelli, Gehlen's Journ. **2.** p. 553. 1806; Allen u. Pepys, ... **5.** p. 669. 1809; Lamethèrie, Journ. de phys. **30.** p. 309; ... Vogel, Schweigger's Journ. **4.** p. 42. 1812; Th. von Saussure, ... Ann. **47.** p. 113. 1814; F. Degen, Pogg. Ann. **38.** p. 449. 1836; ...ownsend, l. c. **56.** p. 164. 1842; Marcet, l. c. p. 170; L. Moser, l. c. ... p. 204. 1842, **57.** p. 1. 1842, **58.** p. 108. 1842, **59.** p. 155. 1843; ...tere Arbeiten über Moser'sche Bilder: von Hunt, Karsten, Knorr, ...seau, Daguerre, Pogg. Ann. **57.** u. **58**; E. Weidele, l. c. **59.** p. 225. ...43; Marx, l. c. p. 636; Meister, l. c. p. 637; E. Mitscherlich, ...m. de chim. et de phys. **7.** p. 18. 1843; J. L. Lassaigne, Fortschr. Phys. **6.** Jahrg. Abt. 1. p. 277. 1850/51; Chiozza, Cosmos **1.** p. 214. ...52; J. Jamin u. A. Bertrand, Compt. rend. **36.** p. 994. 1853; A. Favre, l. c. **39.** p. 729. 1854; Stefan, Cosmos **12.** p. 91. 1858; Quincke, Pogg. Ann. **108.** p. 326. 1859; A. Smith, Liebig's Ann. Supplem. p. 262. 1862/63, Chem. News **18.** p. 121. 1868, Proc. Roy. ...c. **28.** p. 322. 1878/79; J. Hunter, Phil. Mag. (4) **25.** p. 364. 1863, ...urn. of the chem. soc. **3.** p. 285. 1865, **5.** p. 160. 1867, **6.** p. 186. 1868, ... p. 73. 1870, **9.** p. 76. 1871, **10.** p. 649. 1872; E. Blumtritt, Erdm. ...urn. **98.** p. 458. 1866; E. Reichardt, l. c. p. 458; Matteuci, Compt. ...id. **65.** p. 74. 1867; Fr. Weber, Tageblatt der 45. Naturforscher-...sammlung p. 113. Leipzig 1872; O. E. Meyer, Kinetische Gastheorie ... 309. 1877; P. Chappuis, Wied. Ann. **8.** p. 1 u. p. 667. 1879, **12.** ... 161. 1881; Joulin, Compt. rend. **90.** p. 741. 1880, Ann. de chim. et phys. (5) **22.** p. 398. 1881; H. Kayser, Wied. Ann. **12.** p. 526. 1881, ...rhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin **4.** p. 29. 1885, Wied. Ann. ... p. 453. 1881; E. W. R. Pfeiffer, Inaug.-Diss. Erlangen 1882; ... Voigt, Wied. Ann. **19.** p. 39. 1883; W. Müller-Erzbach, Wied. ...n. **28.** p. 684. 1886, Beibl. **11.** p. 314. 1887, Naturwiss. Rundschau **13.** ...543. 1898, Beibl. **9.** p. 699. 1885, **13.** p. 472. 1889, Fortschr. d. Phys. ... Jahrg. p. 450. 1896; H. Krause, Wied. Ann. **36.** p. 923. 1889; Mehlhorn, Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin **17.** p. 123. 1898.

1) H. Kayser, Wied. Ann. **15.** p. 624. 1882.

Luftpumpe P, welche durch den Hahn h_4 vom eigentlichen Apparat abgesperrt werden kann. l ist unterhalb des Hahnes h_5 in einen Kautschukschlauch eingeschoben, in dessen anderem Ende die freie Röhre f von 1 m Länge steckt, mit einem seitlichen Ansatzrohr mit dem Hahn h_6. c ist eine Birne von

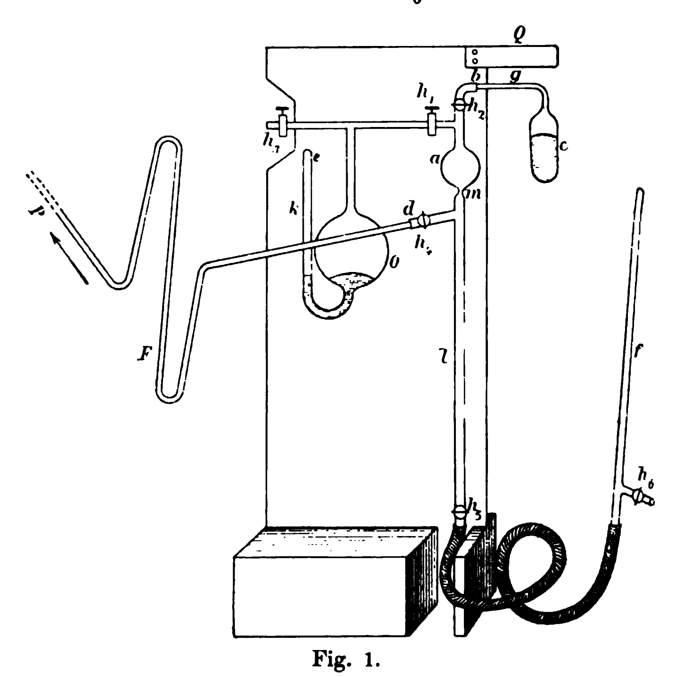


Fig. 1.

schwer schmelzbarem Glas, die oben in eine Capillare g ausgezogen und bei b angekittet ist. h_1, h_2, h_3 sind Glashähne. F ist eine Kundt'sche Glasfeder. Das ganze Röhrensystem ist an ein Holzgestell angeschraubt und senkrecht aufgestellt.

§ 2.

Zunächst wurden zwei Glasröhren aus schwer schmelzbarem Glase zum Teil zu einem nicht allzu feinen Pulver zerstossen. Von dem Reste wurde ein anderer Teil in grössere Stückchen zerschlagen, in ein Pyknometer eingefüllt und damit auf die bekannte Weise das specifische Gewicht des Glases bestimmt, dessen Kenntnis nötig war, um den in c neben dem Glaspulver, wenn dieses eingefüllt war, noch freien Raum mög-

chst genau zu bestimmen. Es ergab sich das specifische Gelicht im Mittel aus vier Beobachtungen bei 15° zu $s = 2,5076$.

Dann wurde die Birne leer gewogen und gefüllt mit estillirtem Wasser, darauf das Glaspulver, nach gehöriger rocknung der Birne, durch die Capillare eingefüllt, die gellte Birne bei 400° getrocknet, während zugleich der Druck i ihr auf 0,01 mm erhalten wurde, und wiederum gewogen. us diesen Wägungen und dem specifischen Gewicht des ulvers ergab sich: Das Volumen von c, bis b gerechnet, leer, id das Volumen des neben dem Glaspulver in der Birne ich freien Raumes. Nach gehöriger Reinigung und Trockmg des Apparates wurde der Raum a von m bis h_1, h_2, ienso die Durchbohrung des Hahnes h_2, und das Stück $h_2\,b$ irch Quecksilberwägung calibrirt.

Dadurch wurden folgende Dimensionen des Apparates funden.

Die Volumina bei 0° sind:

a von m bis h_1, h_2 (excl.)	Durchbohrung von h_2	h_2 bis b
25,589 ccm	0,028 ccm	0,199 ccm

c von b an leer	Leerer Raum neben dem Pulver von c bis b	Ganzer leerer Raum von h_2 (excl.) bis c
242,126 ccm	135,681 ccm	135,908 ccm

Dann wurde c bei l an den Apparat, und die Luftpumpe it der Glasfeder F bei d angekittet.

In f, l wurde, ebenfalls in O durch e, Quecksilber eingefüllt, das ich vorher destillirte in dem gewöhnlich gebrauchten pparat zum Destilliren des Quecksilbers im Vacuum. Besonders wurde grosses Gewicht darauf gelegt, den Apparat bsolut dicht zu erhalten, was lange Zeit in Anspruch nahm, ber endlich gelang, nachdem die Zahl der anfänglich vorandenen sieben Kittstellen auf das Mindestmaass zwei herabestellt und ein absolut consistentes Hahnfett an die Stelle es anfangs gebrauchten getreten war.

§ 3.

Zunächst wird h_3 geschlossen, h_1, h_2, h_4, h_5 werden geöffnet und der ganze Apparat wird evacuirt. Dabei senkt sich das Quecksilber in k, dessen offenes Ende e mit Siegellack verschlossen worden ist, während zugleich in l das Quecksilber steigt bis dicht unter h_4. Ist der Apparat evacuirt, so werden die Hähne h_1, h_2, h_4 geschlossen, das Ansatzrohr des Rohres l bis zum geschlossenen Hahn h_4 wird durch Heben von f mit Quecksilber gefüllt, durch h_3 wird das vorher völlig getrocknete Gas in O eingelassen, wodurch das Quecksilber in k steigt. Wenn genug Gas eingefüllt ist, wird h_3 geschlossen. Oeffnet man nun h_1, während h_2 und h_4 geschlossen bleiben, so tritt das Gas in a ein. Man hat dann nach Schliessen von h_1 und Einstellen des Quecksilberniveaus der Röhre l auf die Marke m eine ganz bestimmte Gasmenge $G_0^{(1)}$ in a von m bis h_1, h_2, gegeben durch das Volumen v_t von a bei der Temperatur t, die an einem a anliegenden Thermometer abgelesen wird, dieser Temperatur und dem Druck p, der gegeben ist durch den Barometerstand und die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen bei m und in f. Die zu den bis jetzt beschriebenen Manipulationen gehörenden Ablesungen sind in den Beobachtungsreihen unter I_0 zusammengefasst. Nachdem $G_0^{(1)}$ bekannt ist, wird h_2 geöffnet und offen gelassen, wodurch das Gas zum Teil in die Birne c eintritt. c steht in einem Bade von der Temperatur d. Das Quecksilberniveau wird wieder auf m eingestellt und die Adsorption abgewartet. Nach einiger Zeit wird der Druck abgelesen, wieder gewartet, wieder abgelesen und so fort, bis der Druck sich nicht mehr ändert. Ist dies eingetreten, so ist die Adsorption beendet. Die adsorbirte Menge berechnet sich so: Es ist von der Gasmenge $G_0^{(1)}$ in a von m bis h_1, h_2 (excl.) die Gasmenge

$$G_0^{(2)} = \frac{v_t\, p}{760\,(1 + \alpha\, t)},$$

wo α der Ausdehnungscoefficient des betreffenden Gases ist, zurückgeblieben. Also ist $G_0^{(1)} - G_0^{(2)} = \gamma_0$ in die Birne, von h_2 (incl.) an, hineingekommen. Nach dem abgelesenen Druck wäre in dem letztgenannten Raume c von h_2 an die Gasmenge

$$\frac{p\, V_d}{760\,(1 + \alpha\, d)} = H_0,$$

wo V_d der freie Raum neben dem Glaspulver in c, von h_2 (incl.) an gerechnet, bei der an einem c anliegenden Thermometer abgelesenen Temperatur d ist.[1]) Also ist die Gasmenge $\gamma_0 - H_0 = \zeta_0$ an dem Glaspulver adsorbirt. Diese Ablesungen und Beobachtungen sind unter II_0 zusammengefasst. Dann wird h_2 geschlossen, durch Oeffnen von h_1 neues Gas in a eingelassen, und dieselben Manipulationen wiederholen sich; die I_0 entsprechenden werden hier mit I_1, die II_0 entsprechenden mit II_1 bezeichnet. Jetzt ist in dem freien Raum c von h_2 an im ganzen: $\gamma_1 = G_1^{(1)} - G_1^{(2)} + \gamma_0$, und adsorbirt bis jetzt im ganzen: $\zeta_1 = \gamma_1 - H_1$.

Dann wird wieder h_2 geschlossen, neues Gas durch Senken des Quecksilbers in l und Oeffnen von h_1 angesogen, h_1 geschlossen etc. etc.

Um vor jeder Beobachtungsreihe das schon vom Glaspulver adsorbirte Gas vollständig vom Pulver zu beseitigen, wurde c vorher in einem Luftbade tagelang erhitzt, während gleichzeitig die Luftpumpe das losgelöste Gas beseitigte. Zu dem Luftbade benutzte ich einen Cylinder von Eisenblech, in den ein anderer, kleinerer eingeschoben war. Dieser Doppelcylinder nahm c auf, wurde oben am Balken Q aufgehängt und an der Oberseite so dicht als möglich an die Capillare anschliessend zugedeckt. Als Wärmequellen dienten Bunsenbrenner, die durch Durchbohrungen des äusseren Cylinders geschoben wurden, sodass sie zwischen beiden Cylindern brannten. Zur Messung der Temperatur des Luftbades diente ein vorher geaichtes Thermoelement, dessen Lötstelle von oben her in das Luftbad eingesenkt wurde.

Die Höhendifferenz des Quecksilbers bei m und in f (Fig. 1) wurde an einem Kathetometer abgelesen, welches etwa 2 m vor dem Apparate auf dem Fussboden aufstand.

Der Barometerstand wurde an einem feinen Fuchs'schen Barometer in einem anderen Zimmer des Institutes abgelesen.

Zu bemerken ist noch, dass die eingelassenen Gasmengen γ, die stets auf 0° und 760 mm reducirt sind, bis auf 0,01 ccm

---

1) Der Teil des Gases in der Capillare g von h_2 an steht im allgemeinen nicht auf der Temperatur d des Bades, wodurch ein allerdings nur kleiner Fehler verursacht wird.

genau sein werden, während für die adsorbirten Gasmengen ζ wohl nur die erste Decimalstelle als zuverlässig gelten kann. Die Umrechnungen auf 0° und 760 mm Druck geschahen immer unter Voraussetzung der Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes. Es können dadurch nur verschwindende Fehler eingetreten sein. Bei den Drucken sind die Zehntelmillimeter noch genau angegeben.

§ 4.

Versuche mit CO_2.

Die Kohlensäure wurde genommen aus einer Bombe, ging zunächst durch eine Waschflasche mit destillirtem Wasser, durch eine andere mit käuflicher Schwefelsäure, durch ein 80 cm langes Rohr mit Chlorcalcium, durch ein 50 cm langes mit Phosphorsäureanhydrid, dann zum Apparat, in den auf Anraten des Hrn. Prof. H. Kayser, zur noch weiteren Trocknung des Gases, in *O* (Fig. 1) auch noch P_2O_5 gebracht war, welches über dem Quecksilber lagerte. Durch die ganze Trockenvorrichtung ging das Gas *Blase für Blase* hindurch. Um die Luft aus den Trockenapparaten zu verdrängen, wurde die Leitung da, wo sie in den Apparat einmündet, abgetrennt, worauf die CO_2 5—10 Minuten durchströmte. Dann wurde die Kohlensäure durch eine Capillare bis an den einstweilen noch geschlossenen Hahn h_3 geführt und eine Zeit lang strömen lassen, wodurch die in dem freien Röhrenende links von h_3 noch enthaltende Luft nach links an der Capillare vorbei herausgestossen wurde. Unter beständigem Strömen der CO_2 wurde dann schnell das Kautschukende über die Capillare und das Röhrenende bis ungefähr an h_3 übergeschoben und h_3 geöffnet.

Bei den Beobachtungsreihen wurde verfahren, wie oben § 3 angegeben ist.

Es wurde zunächst, um das bis jetzt adsorbirte Gas möglichst vollkommen von dem Glaspulver zu entfernen, das Pulver im Luftbade erhitzt auf 400—420° und zwar im ganzen $43\frac{1}{2}$ Stunden lang. Während des Erhitzens wurde gleichzeitig durch die Töpler-Hagen'sche Pumpe der Druck in *c* auf etwa 0,01—0,001 mm erhalten. Die CO_2 wurde schon

nntag Abend, den 9. Juli, in *O* (Fig. 1) eingefüllt und ruhte n da an über dem in *O* gelagerten P_2O_5.

Mit den Ablesungen wurde erst Mittwoch, den 12. Juli, orgens 9^h begonnen.

Die Beobachtungen hatten folgendes Ergebnis:

Die Adsorption hatte stets in 1—2 Stunden ihre Vollendung rreicht. Die Beobachtungsreihe giebt, kurz zusammengestellt, lgende Zahlenwerte, wo, wie immer, γ die bis dahin einelassene Gasmenge in Cubikcentimetern, p den dadurch hervorebrachten Druck in Millimetern, nachdem die Vollendung er Adsorption eingetreten ist, ζ die adsorbirte Menge in ubikcentimetern bezeichnet. (Vgl. § 3.)

I. Beobachtungsreihe mit CO_2 bei 22° C.

γ	p	ζ	γ	p	ζ
25,71	151,5	0,80	102,79	610,3	2,25
46,87	276,4	1,425	111,26	660,7	2,26
63,20	374,3	1,700	118,27	695,3	2,56
76,51	455,6	1,704	123,33	728,4	2,59
85,24	507,8	1,89	127,73	754,9	2,69
92,56	548,6	2,04			

Trägt man die Drucke als Abscissen, die adsorbirten engen als Ordinaten auf, so entsteht die Curve (I) (Fig. 2).

Um die Sicherheit der so erhaltenen Resultate zu constatiren, wurde eine zweite Beobachtungsreihe bei derselben emperatur angestellt. Es wurde vor dieser 36 Stunden lang e Birne *c* erhitzt auf 400—420°, während gleichzeitig die uftpumpe wirkte. Vor der ersten Ablesung war die Kohlenure schon drei Tage und drei Nächte im Gasometer *O* (Fig. 1). s konnte am vierten Tage mit den Ablesungen begonnen rden. Diese Beobachtungsreihe hatte diese Ergebnisse:

II. Beobachtungsreihe mit CO_2 bei 22° C.

γ	p	ζ	γ	p	ζ
26,02	152,8	0,80	102,08	606,9	2,04
46,77	275,1	1,39	109,85	643,7	2,30
63,21	373,1	1,59	116,82	694,5	2,34
78,84	466,6	1,73	122,95	725,4	2,50
91,215	536,6	2,02			

Auch hier trat die Vollendung der Adsor]
1—2 Stunden ein.

Trägt man die Drucke als Abscissen, die ad
Mengen als Ordinaten auf und zeichnet die Curven,
man, dass dies
ersten (I) (Fig
gut übereinsti

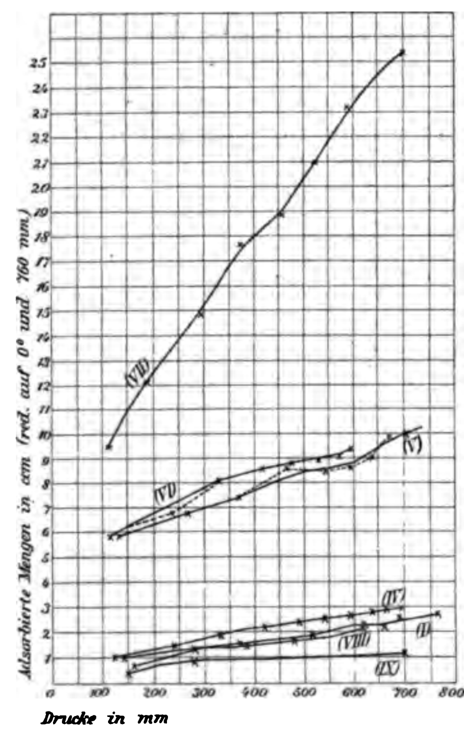


Fig. 2.

Da das Ga
lich vollkomme
mit dem Glas]
Berührung kan
nach Buns
Grund der A
in dem am G
noch zurückge
Wasser zu suc
der ersten]
tungsreihe war
ver $43\,^1/_2$ Stu
400—420° erh
den; nimmt ma
nach diesem]
noch eine Wass
an dem Pulver
geblieben w
müsste diese (a
davon, dass d
nahme höchst
scheinlich ist) selbst nach Bunsen und Krause ganz
sein, und von einer sehr geringen Dicke. Nun aber geht B
Ansicht zum grossen Teil dahin, dass, je näher die
schichtenoberfläche der Wand anliegt, desto grösser die
kräfte sind, unter denen das Wasser steht, und dest
die Adsorption der CO_2 in dieser Wasserschicht. D
birte Menge selbst müsste sich, nach Bunsen's R
für Glasfäden, am Glaspulver wohl 5—7 mal so gross
als ich sie fand. Nun wurde das $43\,^1/_2$ Stunden
400—420° im Vacuum getrocknete Pulver weitere 36
ebenso vor der zweiten Beobachtungsreihe getrocknet,

doch sicher die Höhe der Wasserschicht, wenn nach der ersten Beobachtungsreihe noch eine solche vorhanden war, noch verkleinert wurde. Es müsste also nach Bunsen's Ansicht in der zweiten Beobachtungsreihe die Oberfläche der Wasserhaut der Glaswand noch näher liegen, als in der ersten, demnach müssten auch die Capillarkräfte grösser und auch die Adsorption bez. Absorption der CO_2 in dieser unter immensem Capillardruck stehenden Wasserhaut noch viel grösser sein, als in der ersten Beobachtungsreihe. Davon ist aber nichts zu bemerken. Zudem müsste, wenn eine Wasserhaut da wäre, die Adsorption erst in Wochen oder Monaten beendet sein. Im Gegenteil vollendete sich stets die Adsorption in ein paar Stunden.

Es war nach diesen, mit Bunsen's Resultaten durchaus nicht in Einklang zu bringenden Versuchen nicht uninteressant, mit der Erhitzung des Glaspulvers noch weiter zu gehen und das Pulver bei *der* Temperatur zu trocknen, bei der nach Bunsen selbst auch die *letzte* anhaftende Wasserhaut entfernt wird, nämlich bei 500° (Bunsen giebt 503° an). Es müsste dann sich überhaupt keine langsame Adsorption und nach Krause[1]) überhaupt keine Adsorption zeigen, da die absorbirende Wasserhaut gänzlich fehlt. Das Glaspulver wurde deshalb etwa 26—30 Stunden lang auf 500—510° erhitzt von Freitag Mittag, den 21. Juli, bis Sonntag, den 23. Juli, während gleichzeitig die Luftpumpe wirkte; die CO_2 wurde schon Freitag Abend, den 21. Juli, in das Gasometer O eingefüllt und ruhte von da an über dem in O gelagerten Phosphorpentoxyd. Die Beobachtungsreihe wurde alsdann Montag, den 24. Juli, Morgens 11^h 30^m begonnen. Die Endresultate, kurz zusammengestellt, sind diese:

III. Beobachtungsreihe mit CO_2 bei 22° C.

γ	p	ζ	γ	p	ζ
25,00	147,4	0.77	79,845	472,5	1,77
46,57	274,8	1,25	92,55	584,9	1,93
64,85	381,7	1,66	102,15	604,8	2,05

Die Adsorption war stets in 1—2 Stunden vollendet.

1) H. Krause, Wied. Ann. **36**. p. 923. 1889.

Weiter bin ich nicht gegangen, da diese Reihe vollständig genügte, um zu zeigen, was sie sollte. Es folgt daraus, dass bei ca. 500° vollständig getrocknetes Glaspulver *namhafte* Adsorption zeigt, da ferner diese Reihe (III) mit den Reihen (II) und (I) sehr wohl in jeder Beziehung übereinstimmt, so ist wohl der Schluss erlaubt, dass eine tagelange Trocknung des Glaspulvers bei 400° auch vollkommen genügt. Es wäre vielleicht nicht uninteressant gewesen, weiter zu gehen und die Temperatur des Luftbades unter 400° noch mehr herabzustimmen.

Die Curven zeigen denselben Verlauf, den alle Forscher vor Bunsen für Adsorptionserscheinungen fanden, sie steigen mit wachsendem Drucke an. Dass, wie Bunsen fand, Druckänderungen von $^1/_2$—1 Atm. keinen merklichen Einfluss auf die adsorbirte Menge ausübten, davon kann gar keine Rede sein bei meinen Reihen.

§ 5.

Nachdem diese Fragen erledigt waren, schien es nicht uninteressant, die Adsorption der CO_2 zu beobachten bei einer anderen Temperatur. Dazu stellte ich jetzt eine Reihe an, bei der sich das Adsorptionsgefäss in Eis befand. Vor dieser Reihe wurde das Adsorptionsgefäss auf dieselbe Art wie vor Reihe III von dem adsorbirten Gase befreit.

Die Beobachtungen ergaben:

Reihe mit CO_2 bei 0° C.

γ	p	ζ	γ	p	ζ
23,43	124,5	0,99	100,505	547,8	2,54
44,40	240,9	1,35	108,91	594,1	2,66
62,06	336,0	1,98	116,06	633,6	2,76
76,55	415,9	2,18	122,40	668,5	2,85
89,24	485,7	2,37	126,76	692,5	2,92

Da zudem auch hier die Adsorption stets in 1—2 Stunden beendet war, so folgt, dass die Adsorption der CO_2 an Glaspulver ganz normal verläuft. Mit fallender Temperatur steigt die Adsorption.

Die Curve, welche diese Beobachtungsreihe darstellt, ist

in Fig. 2 mit (IV) bezeichnet. Auch nimmt hier die adsorbirte Menge mit wachsendem Drucke zu.

Durch die bisherigen Versuche ist die eine Frage erledigt, ob vollkommen trockenes Glaspulver messbare Mengen CO_2 adsorbire. Diese Frage ist mit ja zu beantworten. Weiter findet sich, dass die Adsorption der CO_2 an trockenem Glaspulver voll und ganz in jeder Beziehung all den Gesetzen folgt, welche alle Forscher vor Bunsen für die Adsorptionserscheinungen aufstellten.

§ 6.

Danach schritt ich dazu, ein paar Beobachtungen anzustellen über die Adsorption der CO_2 an feuchtem Glaspulver. Dabei müsste also sofort die adsorbirte Menge auf den 6—8 fachen Wert ansteigen und die Adsorption bis zu ihrer Vollendung Monate ja Jahre brauchen.

Zunächst entfernte ich das vorher am Pulver adsorbirt gewesene Gas durch 24 stündiges Erhitzen auf 500°. Dann wurde Hahn h_2 (Fig. 1) herausgenommen und $^1/_2$ Tag und die folgende Nacht die durch das offene Zimmerfenster einflutende feuchte Luft mit dem Glaspulver in Berührung gelassen. War das geschehen, so wurde h_2 wieder eingesetzt und, nur $2^1/_2$ Stunden lang, c im Luftbade auf kaum 400° erhitzt, während gleichzeitig die Luftpumpe wirkte.

Dies sollte dazu dienen, den grössten Teil der etwa während der Zeit, in der die Luft mit dem Pulver in Berührung stand, am Pulver adsorbirten Luftmengen zu beseitigen. Nach dieser Procedur ist sehr wahrscheinlich, nach Bunsen *ganz gewiss*, das Pulver noch mit einer Feuchtigkeitsschicht überzogen. An demselben Tage, nachmittags $3^h\ 45^m$, wurde mit den Ablesungen begonnen.

Beobachtungen mit CO_2 und feuchtem Glaspulver bei 22°.

I_0.

Zeit	t	p	r_t	$G_0^{(1)}$
$3^h\ 45^m$	22,8	897,0	25,60	27,858

II_0.

Zeit	t	p	v_t	$G^{(2)}_0$	d	V_d	γ_0	$\dot{\gamma}_0$
4^h 50^m	22,7	141,7	25,60	4,402	23,5	135,91	23,46	0,14
2. Tag, 10^h 30^m Morgens	21,2	140,0	25,60	4,362	22,3	135,98	23,50	0,36
12^h 15^m	21,1	139,4	25,60	4,355	21,5	135,98	23,50	0,42
12^h 35^m	21,1	139,4	25,60	4,355	21,4	135,98	23,50	0,40
2^h	21,4	139,2	25,60	4,344	21,35	135,98	23,51	0,44
3^h	21,7	139,2	25,60	4,340	21,0	135,98	23,52	0,41
3. Tag, 8^h 15^m Morgens	20,4	138,8	25,60	4,316	19,8	135,98	23,51	0,38

Dann wurde sofort fortgefahren:

I_1.

Zeit	t	p	v_t	$G^{(1)}_1$
8^h 40^m	20,6	879,8	25,60	27,531

II_1.

Zeit	t	p	v_t	$G^{(2)}_1$	d	V_d	γ_1	$\dot{\gamma}_1$
10^h	20,8	253,0	25,60	7,974	20,0	135,98	43,07	0,60
11^h	21,0	254,3	25,60	7,947	20,1	135,98	42,10	0,75
12^h	21,2	255,0	25,60	7,963	20,3	135,98	43,08	0,65
3^h	21,5	254,8	25,60	7,948	20,8	135,98	43,095	0,77
4. Tag, 10^h Morgens	20,4	253,8	25,60	7,947	19,9	135,98	43,10	0,81

Weiter zu gehen schien nicht nötig. Die an feuchtem Glaspulver adsorbirte Menge war sogar *kleiner* als an trockenem Pulver. Es schien also Glaspulver sich ähnlich zu verhalten, wie trockene und feuchte Holzkohle für die Saussure auch fand, dass trockene mehr adsorbire als feuchte. Doch schien es uns wahrscheinlicher zu sein, dass durch das Verfahren vor diesen letzten Versuchen noch Luft am Pulver condensirt war, als die erste Ablesung begann. Dann würde allerdings die adsorbirte Menge bei völlig luftfreiem, feuchtem Glaspulver

sser sein. Auf jeden Fall folgt, dass Feuchtigkeit, die am
spulver noch zurückgeblieben ist, durchaus nicht den ge-
tigen Einfluss auf die Adsorption der CO_2 ausübt, den
nsen, wenigstens für Glasfäden, fand; doch wollten wir
hmals den Einfluss der Feuchtigkeit untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst (Fig. 1) h_2 geschlossen,
(Fig. 1) gründlich ausgepumpt, mit Luft gefüllt und wieder
cuirt. Dann wurde, nachdem durch 1 1/2 tägiges Erhitzen
0°) und Evacuiren das noch am Pulver verdichtete Gas
eitigt war, c erkalten gelassen und in ein Wasserbad von
14° C. gestellt. Darauf wurde h_2 geöffnet, ebenso h_1 und
ch Oeffnen von h_3 feuchte Luft vom Glaspulver ansaugen
assen bis auf ca. Atmosphärendruck. Um die Luft mög-
ist feucht zu erhalten, passirte sie kurz vor ihrem Eintritt
den Apparat eine Waschflasche mit destillirtem Wasser,
n wurde h_2 geschlossen und O evacuirt und so der Apparat
Nacht durch stehen gelassen. Den nächsten Morgen
nntag, den 12. November 1899) wurde O (Fig. 1) nochmals
k evacuirt, CO_2, die aus der früher gebrauchten Bombe
ommen und durch Schwefelsäure und ein 1 m langes Rohr
Chlorcalcium und Watte getrocknet war, in O eingelassen,
ieder evacuirt, und wieder CO_2 langsam eingelassen. Darauf
den h_3, h_1 geschlossen, und während h_2 nach wie vor ge-
lossen blieb, wurde a evacuirt, dann h_2 geöffnet und die
t aus O herausgepumpt bis zum harten Anschlag des Queck-
ers in der Töpler-Hagen'schen Pumpe; es wurde aber
t, wie früher geschehen war, das Pulver in O beim Eva-
en gleichzeitig erhitzt; es wäre nämlich möglich, dass da-
ch die Feuchtigkeit wieder herausgeschafft worden wäre,
jetzt ausgeschlossen war, da sich das Wasser in der Nacht
er am Pulver festgesetzt hatte. Nach dem Evacuiren von c
de h_2 geschlossen und es wurde mit den Ablesungen be-
nen. Das Resultat war, dass in zwei Tagen bei einem
cke von 135 mm noch nichts adsorbirt war. Im Gegen-
war der Druck hier etwas *grösser*, als er nach dem ein-
ssenen Gasvolumen hätte sein müssen. Dies schien mir
eder herzurühren: a) von Wasserdampf, der bei diesem
ngen Drucke aus dem Wasserbeschlage des Glaspulvers
entwickelte, oder b) davon, dass beim Einlassen der feuchten

Luft zum Glaspulver sich Luft am Pulver verdichtete unter dem dort herrschenden Drucke von etwa 1 Atm., und sich jetzt beim geringen Drucke von ca. 135 mm zum Teil wieder loslöste. Oder beide unter a) und b) aufgeführten Erscheinungen vereinigten sich. Zweckmässiger erschien es, mit dem von Gas befreiten Glaspulver direct feuchte Kohlensäure in Berührung zu bringen. Jedenfalls schien mir das die bei meinem Apparat *noch allein mögliche* Methode zu sein. Zu diesem Zwecke wurde einen halben Tag lang erhitzt (500°) und evacuirt, dann CO_2 aus der Bombe durch destillirtes Wasser hindurch direct durch $h_3\,h_1$ in O gelassen.

Die Beobachtungen mit dieser feuchten CO_2 waren diese:

I_0.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(1)}$
16. XI. 1899				
10h 10m	14,1	875,9	25,60	28,038

II_0.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(2)}$	d	V_d	γ_0	ζ_0
16. XI. 1899								
11h	14,3	140,3	25,60	4,488	13,8	135,95	23,55	−0,32
2h	14,9	138,6	25,60	4,424	14,1	135,95	23,61	+0,04
3h	15,3	138,4	25,60	4,411	14,3	135,95	23,63	0,12
17. XI. 1899								
8h 30m	12,6	137,3	25,60	4,419	12,9	135 95	23,62	0,18
20. XI. 1899								
11h —m	11,6	134,9	25,60	4,357	10,2	135,94	23,68	0,43
1h 30m	12,7	135,0	25,60	4,343	11,3	135,94	23,665	0,49
21. XI. 1899								
9h 15m	12,5	134,6	25,60	4,333	12,4	135,95	23,705	0,68
1h 30m	13,8	135,1	25,60	4,329	13,0	135,95	23,71	0,65
4h —m	14,3	135,1	25,60	4,321	13,5	135,95	23,72	0,71
22. XI. 1899								
3h	15,1	135,9	25,60	4,335	14,3	135,95	23,70	0,62
4h	16,5	135,7	25,60	4,307	14,7	135,95	23,73	0,71
23. XI. 1899								
10h	12,6	134,8	25,60	4,338	12,6	135,95	23,70	0 66
24. XI. 1899								
10h	12,1	134,4	25,60	4,333	11,7	135.94	23.705	0,665

Es zeigte sich also, dass bei feuchter CO_2 die Adsorption cht in einigen Stunden, sondern erst nach ca. 5 Tagen vollıdet war. Nach dem fünften Tage konnte in ferneren drei ıgen keine weitere Zunahme der Adsorption constatirt werden. ie in den fünf Tagen adsorbirte Menge war 0,7 ccm von ' und 760 mm bei einem Drucke von 134,4 mm und $d = 12^0$ C. ı nach den früheren Resultaten bei $d = 22^0$ beim Drucke 2,8 mm 0,8 ccm, bei $d = 0^0$ beim Drucke 124 mm 1,0 ccm sorbirt waren, so wird also auch bei feuchter CO_2 bei ›icher Temperatur und gleichem Druck nahezu die gleiche ›nge CO_2 adsorbirt, wie bei trockener CO_2 und trockenem aspulver. Nur ist im letzten Falle die Adsorption in ein ar Stunden beendet, im ersten Falle erst nach viel längerer ›it, was ja auch mit Bunsen's Resultaten insofern übereinımmt, als er an trockeneren Glasfäden die Adsorption schneller ›endet fand als an feuchteren.

Ich schritt jetzt dazu, die Versuche mit feuchter CO_2 ›chmals zu wiederholen, zugleich aber das andere Beob›htungsergebnis Bunsen's einer näheren Prüfung zu unterehen, ob bei steigender Temperatur die Schnelligkeit der dsorption wachse.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Glaspulver durch $/_2$ tägiges Erhitzen auf ca. 500^0 und gleichzeitiges Evacuiren n dem adsorbirten Gase befreit.

Beim Einlassen der CO_2 wurde genau so verfahren wie r der letzten Beobachtungsreihe.

I_0.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(1)}$
26. XI. 1899				
4^h	14,7	861,8	25,60	27,529

II_0.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(1)}$	d	V_d	γ_0	ζ_0
7. XI. 1899								
2^h	14,7	136,0	25,60	4,344	13,8	135,95	23,185	0,04
8. XI. 1899								
$9^h 30^m$	14,7	135,6	25,60	4,331	14,7	135,95	23,20	0,20
$1^h 30^m$	16,8	135,8	25,60	4,306	15,8	135,96	23,22	0,27

Jetzt wurde die Temperatur d des Wasserbades auf etwa das Doppelte erhöht um 2^h desselben Tages; dann wurde gewartet, um $3^h\ 30^m$ die Adsorption gemessen und mit den Messungen fortgefahren, während das Wasserbad auf der erhöhten Temperatur verblieb; allerdings hatte es sich in der Nacht vom 28. auf den 29. wieder bis $16{,}40^0$ abgekühlt.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(2)}$	d	V_d	γ_0	ζ_0
28. XI. 1899								
$3^h\ 30^m$	18,0	141,6	25,60	4,471	27,8	135,99	23,06	0,09
29. XI. 1899								
$9^h\ 30^m$	16,9	136,2	25,60	4,317	16,4	135,96	23,21	0,24

Es hatte sich also bei erhöhter Temperatur ein Teil des adsorbirten Gases losgelöst; während dann die Temperatur wieder auf den alten niedrigeren Stand zurückging, wurde das losgelöste Gas wieder adsorbirt, sodass beim früheren Stand wieder ebensoviel Gas adsorbirt war.

Jetzt wurde die Temperatur des Wasserbades wieder auf ca. 25^0 gebracht und auf dieser Höhe den Tag über erhalten. Nachdem c (Fig. 1) von $9^h\ 45^m$ bis Nachmittags $1^h\ 15^m$ bez. 4^h in dieser Temperatur gewesen, ergaben die Ablesungen folgendes:

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(2)}$	d	V_d	γ_0	ζ_0
29. XI. 1899								
$1^h\ 15^m$	19,0	138,3	25,60	4,319	21,2	135,98	23,21	0,265
4^h —^{m}	19,8	138,6	25,60	4,349	22,6	135,98	23,18	0,30
30. XI. 1899								
$9^h\ 45^m$	17,9	136,1	25,60	4,301	17,2	135,96	23,23	0,34

Jetzt wurde die Temperatur langsam bis auf 52^0 C. gesteigert; als dies um $10^h\ 45^m$ erreicht war, wurde bis $12^h\ 30^m$ gewartet und abgelesen:

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(2)}$	d	V_d	γ_0	ζ_0
30. XI. 1899								
$12^h\ 30^m$	19,9	141,8	25,60	3,448	31,1	136,02	23,08	0,33
2^h —^{m}	19,8	139,4	25,60	4,376	25,5	135,98	23,15	0,37
$2^h\ 45^m$	20,4	141,5	25,60	4,431	30,0	136,00	23,10	0,31
1. XII. 1899								
$12^h\ 30^m$	17,8	135,0	25,60	4,265	16,1	135,96	23,26	0,47

Obwohl die Adsorption noch fortschritt, wurde jetzt ab-
ebrochen und zu höherem Drucke übergegangen.

Dazu wurde neues Gas CO_2 in *a* eingelassen:

I_1.

Zeit	t	p	V_t	$G_1^{(1)}$
1. XII. 1899				
1^h	18,2	963,1	25,60	30,410

II_1.

Zeit	t	p	V_t	$G_1^{(2)}$	d	V_d	γ_1	ζ_1
XII. 1899								
2^h	18,1	265,2	25,60	8,370	16,8	135,96	45,30	0,61
3^h	18,0	264,8	25,60	8,361	16,6	135,96	45,31	0,72
XII. 1899								
$10^h\ 15^m$	19,3	265,5	25,60	8,346	17,7	135,97	45,32	0,75
$11^h\ 30^m$	19,0	265,3	25,60	8,348	18,0	135,97	45,31	0,82

Von 2^h ab wurde die Temperatur des Wasserbades bis
f 25⁰ gesteigert:

Zeit	t	p	v_t	$G_1^{(2)}$	d	V_d	γ_1	ζ_1
XII. 1899								
$2^h\ 40^m$	17,7	274,0	25,60	8,661	27,4	135,99	45,01	0,51
$4^h\ 30^m$	18,1	269,4	25,60	8,505	23,0	135,98	45,165	0,75
XII. 1899								
$0^h\ 45^m$	14,0	260,8	25,60	8,351	13,6	135,95	45,32	0,91

Jetzt wurde die Temperatur *d* auf 30⁰ gesteigert und
n der Apparat sich selbst überlassen, nach einer Stunde
de abgelesen:

Zeit	t	p	v_t	$G_1^{(2)}$	d	V_d	γ_1	ζ_1
XII. 1899								
12^h	14,9	271,0	25,60	8,650	25,4	135,98	45,02	0,70
$1^h\ 30^m$	14,8	269,5	—	—	23,7	—	—	—
3^h	14,6	267,8	25,60	8,557	21,3	135,98	45,11	0,71

Jetzt wurde h_2 geschlossen und nochmals der Druck gesteigert durch abermaliges Einlassen von CO_2.

Die Ablesungen ergaben:

I_2.

Zeit	t	p	v_t	$G^{(\frac{2}{2})}$
3. XII. 1899				
3^h 30^m	14,7	923,3	25,60	29,493

II_2.

Zeit	t	p	r_t	$G^{(\frac{2}{2})}$	d	V_d	γ	ζ
3. XII. 1899								
4^h	14,5	371,1	25,60	11,862	19,2	135,98	62,74	0,76
4^h 15^m	14,3	370,3	25,60	11,845	18,5	135,97	62,76	0,76
4^h 30^m	14,2	369,4	25,60	11,823	18,0	135,97	62,78	0,83
4. XII. 1899								
10^h 30^m	12,0	359,4	25,60	11,590	10,6	135,93	63,01	1,16

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass

I. die Adsorption feuchter CO_2 an Glaspulver nicht in einigen Stunden beendet ist, sondern erst nach Tagen. Die Feuchtigkeit hat auf die Menge der adsorbirten CO_2 durchaus nicht den Einfluss, den Bunsen ihr zuspricht.

II. Was den Einfluss der Temperatur anbelangt, so konnte bei erhöhter Temperatur nur beobachtet werden, dass sich Gas ablöst. Dass die Schnelligkeit der Adsorption bei höherer Temperatur zunahm, konnte nicht constatirt werden.

III. Druckänderungen schon von 135,0 auf 265,2 mm, ebenso von 276 mm auf 371,1 mm bewirkten sofort eine Zunahme der adsorbirten Menge.

§ 7.

Beobachtungen mit SO_2.

Nach diesem Resultate für Kohlensäure war es verlockend, ähnliche Untersuchungen zu wiederholen für ein Gas, das vom Wasser besonders stark, viel stärker als Kohlensäure, absorbirt wird. Für ein solches mussten die von Bunsen für CO_2 erhaltenen Resultate noch weit eclatanter in Erscheinung treten. Ich wählte schweflige Säure, SO_2. Die SO_2 wurde im Kipp'-

ıen Apparat dargestellt aus den käuflichen Winkler'schen ürfeln und käuflicher Schwefelsäure. Beim Einlassen in n Apparat wurde zur Entfernung von Luft genau so verıren wie bei Kohlensäure. Getrocknet wurde das Gas zuerst rch eine Schwefelsäurewaschflasche, dann eine 80 cm lange ihre mit Chlorcalcium, eine weitere 80 cm lange mit Phosorpentoxyd und einen Wattepfropfen. Zu erwähnen sei noch, ss von dem bei der Kohlensäure verwendeten Trockenapparat in Teil hier gebraucht wurde.

Vor der Beobachtungsreihe wurde 24—30 Stunden lang ıf ca. 500—510° erhitzt und evacuirt. Das Gas wurde schon ıer 12 Stunden vor Beginn der Beobachtungsreihe in das ısometer *O* (Fig. 1) gebracht und blieb von da an fortwährend er dem in *O* liegenden Phosphorsäureanhydrid gelagert. Die obachtungsreihe ergab folgendes:

Reihe mit SO_2 (Fig. 2 [V]) bei 22° C.

γ	p	ξ	γ	p	ξ
26,86	126,6	5,81	106,505	594,7	8,72
49,19	257,5	6,73	114,39	639,2	9,04
68,83	371,8	7,36	120,67	671,6	9,81
84,76	457,0	8,61	125,43	698,3	10,08
95,83	526,9	8,59	130,545	728,1	10,11

Die Adsorption war stets in 1—2 Stunden beendet.

Daran schloss sich eine weitere Reihe bei 0° an. Dazu rde 24 Stunden auf 500° erhitzt und SO_2 schon 24 Stunden der ersten Ablesung in *O* (Fig. 1) eingelassen.

Das Ergebnis dieser Reihe war folgendes:

Reihe mit SO_2 (Fig. 2 [VI]) bei 0° C.

γ	p	ξ	γ	p	ξ
24,83	106,9	5,72	93,085	471,8	8,71
47,84	209,7	6,76	102,25	521,9	8,915
66,76	327,7	8,16	108,89	558,4	9,03
81,48	408,3	8,47	114,85	589,8	9,38

Die Adsorption war in 1—2 Stunden beendet.

Also während für SO_2 die adsorbirte Menge bedeutend grösser ist, als bei CO_2, so folgt doch auch SO_2 genau denselben Adsorptionsgesetzen wie CO_2 an Glaspulver.

§ 8.

Beobachtungen mit Ammoniak.

Zum Schlusse füge ich hier noch ein paar Reihen mit anderen Gasen an, zunächst eine mit NH_3 bei der Temperatur $d = 0^0$, als Ausdehnungscoefficient nahm ich $\alpha = 0,003776$. NH_3 wurde aus einer Bombe mit flüssigem Ammoniak genommen und getrocknet durch eine 1 m lange Röhre mit Aetzkalk und eine 1 m lange Röhre mit Aetznatron. Um es von Gas zu befreien, wurde *c* vorher 28 Stunden lang auf 500°, und als dann durch Undichtigkeit Luft eingetreten war, nochmals 24 Stunden lang erhitzt. Die Ergebnisse der Ablesungen waren diese:

Beobachtungsreihe mit NH_3 bei 0° C. (Fig. 2 [VII]).

γ	p	ζ	γ	p	ζ
28,59	106,35	9,57	100,63	456,7	18,96
44,59	181,6	12,11	115,53	528,2	21,07
67,295	292,8	14,94	128,45	589,2	23,08
83,18	368,4	17,30	149,73	696,3	25,21

Die Vollendung der Adsorption trat stets erst in circa 24 Stunden ein.

§ 9.

Beobachtungsreihe mit Stickoxydul bei $d = 0^0$ C.

Als Ausdehnungscoefficient galt $\alpha = 0,00372$. N_2O wurde aus salpetersaurem Ammoniak durch Erhitzen entwickelt; getrocknet wurde es durch Schwefelsäure, ein 1 m langes Rohr mit $CaCl_2$ und ein 1 m langes Rohr mit P_2O_5 und Watte. Zum Entgasen wurde vorher *c* 25 Stunden lang auf 500° erhitzt und evacuirt. Die Beobachtungsreihe ergab folgendes:

Reihe mit N_2O bei 0° C.

γ	p	ζ	γ	p	ζ
27,61	148,7	1,02	87,03	476,9	1,75
49,55	269,1	1,43	100,68	551,7	2,02
70,05	382,3	1,68	133,91	615,8	2,09

Die Curve, die diese Reihe veranschaulicht, ist in Fig. 2 mit (VIII) bezeichnet.

Die Adsorption brauchte nur 2—3 Stunden bis zur Vollendung.

§ 10.

Beobachtungsreihe mit Acetylen.

Erhitzt wurde vorher 28 Stunden lang auf 500°. C_2H_2 wurde dargestellt aus Calciumcarbid durch Beträufeln mit Wasser; getrocknet wurde es durch SO_4H_2 und eine ca. 1 m lange Röhre mit P_2O_5. Als Ausdehnungscoefficient wurde $\alpha = 0{,}00367$ benutzt. Die Beobachtungsreihe, die bei $d = 0$ angestellt wurde, verlief so:

Reihe mit C_2H_2 bei $d = 0°$ C.

I_0.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(1)}$
14. I. 1900				
$10^h\ 30^m$	7,1	982,4	25,59	32,240

II_0.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(2)}$	V_d	γ_0	ζ_0
$1^h\ 45^m$	4,4	149,2	25,59	4,957	135,91	27,28	0,60
$3^h\ 15^m$	4,1	149,1	25,59	4,946	135,91	27,29	0,63

I_1.

Zeit	t	p	v_t	$G_0^{(1)}$
$3^h\ 25^m$	4,1	983,5	25,59	32,626

II_1.

Zeit	t	p	v_t	$G_1^{(2)}$	V_d	γ_1	ζ_1
$4^h\ 10^m$	3,1	278,2	25,59	9,262	135,91	50,65	0,90
$4^h\ 50^m$	2,7	278,2	25,59	9,275	135,91	50,64	0,89

Da von hier an mit wachsendem Drucke die Adsorption nur äusserst wenig zuzunehmen schien, wurde der Druck, ohne

dass die Vollendung der Adsorption abgewartet wurde, direct auf ca. 700 mm gesteigert und dort die Vollendung der Adsorption abgewartet.

Es ergab sich dafür:

Eingelassene Volumen	Druck	Ads. Menge
126,94	704,0	1,05

Also kurz [Fig. 2, IX):

Reihe mit C_2H_2 bei 0° C.

γ	p	ζ
27,29	149,1	0,63
50,64	278,2	0,89
126,94	704,0	1,05

Die Adsorption war in ein paar Stunden beendet.

§ 11.

Ein Blick auf Fig. 2 zeigt, dass man wohl berechtigt is das Henry'sche Absorptionsgesetz auch für die Adsorpti der in dieser Untersuchung benutzten Gase an Glaspulver gültig anzunehmen. Nach dem Henry'schen Gesetz müs $\zeta = A + Bp$ sein, wo A und B Constanten für jedes Gas si Für die ausgedehnteste Beobachtungsreihe, die von CO_2 22° C., liefert die Gleichung $\zeta = A + Bp$, wo A und nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden wur als $A = 0{,}4603$, $B = 0{,}0029$, die Werte für die adsorbir Mengen.

Adsorbirte Mengen.

Beobachtet	Berechnet	Beobachtet	Berechnet
0,8	0,9	2,25	2,2
1,4	1,3	2,3	2,4
1,7	1,5	2,6	2,5
1,7	1,8	2,6	2,6
1,9	1,9	2,7	2,7
2,0	2,05		

Schluss.

Fasst man die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung kurz nochmals zusammen, so sind hauptsächlich folgende zu nennen:

I. Auch an vollkommen trockenem Glaspulver werden namhafte Mengen CO_2 adsorbirt. Dies steht im Gegensatz zu dem von Krause für Glasfäden gefundenen Resultate.

II. Bei 400—420° C. getrocknetes und gasfrei gemachtes Glaspulver zeigt eine gleichstarke Adsorption der CO_2, wie bei 500° getrocknetes.

III. Die Adsorption der CO_2 an vollkommen trockenem Glaspulver verläuft ganz normal, d. h. sie nimmt zu mit sinkender Temperatur und steigt mit wachsendem Drucke.

IV. Die Vollendung der Adsorption der CO_2 an trockenem Glaspulver tritt in kurzer Zeit, d. h. in 1—2 Stunden ein.

V. Die Gegenwart von Feuchtigkeit verzögert die Adsorption der CO_2, doch tritt die Vollendung in einigen Tagen ein. Die schliesslich adsorbirte Menge CO_2 weicht von der an trockenem Glaspulver adsorbirten bei dem gleichen Druck und gleicher Temperatur nicht wesentlich ab, sodass also der Haupteinfluss der Feuchtigkeit darin zu bestehen scheint, dass sie den Adsorptionsprocess auf längere Zeit ausdehnt.

VI. Auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt bei plötzlichen Drucksteigerungen sofort ein Wachsen der Adsorption ein; bei Temperaturerhöhung löst sich Gas los. Dass bei wachsender Temperatur die Schnelligkeit der Verdichtung zunehme, konnte nicht constatirt werden.

VII. Die adsorbirten Mengen sind auch nicht annähernd so gross, als sie nach Bunsen's Versuchen für Glasfäden sein müssten.

VIII. Die Adsorption von SO_2 an trockenem Glaspulver verhält sich genau wie die von CO_2, ist in ein paar Stunden beendet, wächst mit steigendem Drucke, verringert sich bei steigender Temperatur.

IX. Aufsteigend geordnet werden bei 0° die Gase CO_2, SO_2, NH_3, N_2O, C_2H_2 von dem hier gebrauchten Glaspulver in *dieser* Reihenfolge adsorbirt: C_2H_2, N_2O, CO_2, SO_2, NH_3; es werden die am leichtesten zu verdichtenden Gase SO_2 und

NH_3 am stärksten adsorbirt. N_2O und CO_2, die sich in Hinsicht auf die Leichtigkeit ihrer Verflüssigung sehr nahe stehen, werden bei niederen Drucken fast gleichstark adsorbirt, dann aber wird CO_2 etwas stärker adsorbirt.

X. Aus allen Versuchen folgt, dass die Bunsen'sche „capillare Absorption" für *Glaspulver* jedenfalls nicht gilt.

XI. Das Henry'sche Absorptionsgesetz gilt mit hinlänglicher Annäherung auch für die Adsorption der Gase an Glaspulver.[1])

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, Hrn. Prof. Dr. H. Kayser, sowie Hrn. Privatdocenten Dr. A. Hagenbach, die mich jederzeit mit Rat und That bereitwilligst unterstützten, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

1) Ich will nicht unerwähnt lassen, dass verschiedentlich eine Temperaturerhöhung des Glaspulvers bei der Adsorption wahrgenommen wurde. Dass bei der Adsorption Wärme frei wird, ist für Kohle gefunden und untersucht worden von R. Saussure, Gilb. Ann. **47.** p. 113. 1814; E. Mitscherlich, Ann. de chim. et de phys. (3) **7.** p. 18. 1843; Faure, Ann. de chim. et de phys. (5) **1.** p. 209. 1874; P. Chappuis, Wied. Ann. **19.** p. 21. 1883. Einmal, als das Pulver feuchte Luft bis zu Atmosphärendruck ansog, stieg die Temperatur des Pulvers um etwa 10° C. Diese Temperatursteigerung wird wohl auch zum Teil daher rühren, dass überhaupt pulverisirte Körper beim Benetzen sich erwärmen. Vgl. hierzu Pouillet, Ann. de chim. et de phys. **20.** p. 141. 1822; Meissner, Wied. Ann. **29.** p. 115. 1886; Tito Martini, Atti del R. Inst. Veneto **8.** Ser. 7. 1897 und Phil. Mag. (5) **44.** 1897; Cantoni, Atti del R. Inst. Lombardo 1866; Melsens, Ann. de chim. et de phys. (5) **3.** p. 522. 1874; P. Chappuis, Wied. Ann. **19.** p. 21. 1883.

(Eingegangen 11. August 1900.)

13. *Die Bestimmung der Wechselzahl eines Wechselstromes; von A. Samojloff.*

Es wurde in der letzten Zeit mehrfach die Frage über die genaue Bestimmung der Wechselzahl eines Wechselstromes discutirt und in verschiedener Weise beantwortet. Die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden, auch die von J. Zenneck[1]), sind aber ziemlich umständlich, jedenfalls scheinen mir dieselben bedeutend complicirter zu sein, als diejenige Methode, auf die ich vor kurzem ganz zufällig kam.

Bei Gelegenheit einiger physiologisch-optischer Versuche über intermittirende Netzhautreizung arbeitete ich mit einer rotirenden Scheibe, die aus schwarzen und weissen Sectoren bestand. Als ich einmal die Scheibe bei heranrückender Abenddunkelheit mit einer Glühlampe beleuchtete, so bemerkte ich, dass die Scheibe bei einer gewissen Rotationsgeschwindigkeit still zu stehen schien. Drehte man die Scheibe noch schneller, so schien die Sectorenfigur sich langsam zu bewegen, um dann beim Auslaufen der Scheibe für einen Augenblick in Ruhe zu bleiben und darauf in entgegengesetzter Richtung sich zu bewegen. Es war ohne weiteres klar, dass es sich hier um eine stroboskopische Erscheinung handelte. Das gleichmässig aussehende Licht einer Glühlampe, die von einem Wechselstrome gespeist wird, ist also in Wirklichkeit ziemlich stark intermittirend. Das geschilderte Stillstehen der rotirenden Scheibe wird schon durch eine 25 kerzige Lampe in einem hellen, vom Tageslichte beleuchteten Zimmer bewirkt, wenn man nur die Lampe nahe an die Scheibe heranrückt. Die Methode der Bestimmung bez. der Controle der Wechselzahl eines Wechselstromes ergiebt sich somit von selbst. Zur Ausführung derselben braucht man eine Glühlampe und eine rotirende Scheibe. Hat die Scheibe zehn schwarze und zehn weisse Sectoren und muss dieselbe beispielsweise fünf mal pro Secunde gedreht werden, um still stehend zu erscheinen, so ist die

1) J. Zenneck, Wied. Ann. 68. p. 365. 1899.

Zahl der Wechsel der Centrale 50 pro Secunde. Befinden sich in einem und demselben Raume, wie es vielfach in Laboratorien der Fall ist, Gleichstrom- und Wechselstromlampen nebeneinander, so lassen sich dieselben vermittelst einer kleinen Scheibe, die man auf ein Stäbchen aufsetzt und mit der Hand in Rotation bringt, voneinander unterscheiden.

Schickt man einen Wechselstrom durch die Bogenlichtlampe und lässt man den Lichtkegel derselben auf eine rotirende, mit Sectoren versehene Scheibe fallen, so bekommt man ebenfalls beim vollen Tageslichte die geschilderte Erscheinung zu sehen. Diese Versuchsform kann als eine ausgezeichnete Demonstration der stroboskopischen Erscheinungen dienen.

Schaltet man eine Bogenlichtlampe parallel in die primäre Spirale eines Inductoriums, so lässt sich stroboskopisch die Unterbrechungszahl des Unterbrechers, auch des Wehnelt'schen, bestimmen. Bekanntlich benutzte auch Wehnelt[1]) selbst zu diesem Zwecke die stroboskopische Scheibe, wobei ihm als Lichtquelle das Leuchten des Unterbrechers selbst diente.

Moskau, Physiolog. Institut d. K. Universität.

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 68. p. 233. 1899.

(Eingegangen 19. Juni 1900.)

14. *Ueber die Grundhypothesen der kinetischen Gastheorie; von S. H. Burbury.*

Hr. Zemplén Győző erhebt zwei Einwände gegen mein Werk, deren erster sich auf Cap. IV, der zweite aber auf Cap. V meiner kinetischen Theorie bezieht. Aus den folgenden Auseinandersetzungen geht hervor, dass ich dieselben nicht als entscheidend für meine Theorie zu betrachten habe, dennoch muss ich anerkennen, dass ich selbst Gelegenheit zur Erhebung solcher Einwände bot, indem meine Ausdrücke weiterer Erklärungen bedurften. Ja ich bin Hrn. Zemplén sogar meinen Dank schuldig, da er mir die Gelegenheit bot, Aufklärung zu geben, welche hoffentlich sowohl ihn als auch den Leser befriedigen wird.

Erster Einwand.

1. Es sei m ein Molecül und es sollen in einer um m mit den Radien $r \ldots r + dr$ gezogenen Kugelschale in einem Augenblicke die n Molecüle $m_1\, m_2 \ldots m_n$ vorhanden sein, ferner seien

$$\lambda_1\ \mu_1\ \nu_1, \qquad \lambda_2\ \mu_2\ \nu_2 \ldots, \qquad \lambda_n\ \mu_n\ \nu_n$$

die Constanten der von m ausgehenden, nach $m_1 \ldots m_n$ zeigenden Richtungen. Setzen wir $r\lambda_1 = x'_1 - x$ etc., wo $x\, y\, z$ die Coordinaten von m sind.

Zemplén setzt voraus, dass die Molecüle in der Kugelschale so zerstreut sind, dass keine dieser Richtungen vor einer anderen ausgezeichnet ist. Diese Voraussetzung ist zweideutig.

Erstens kann sie folgendermaassen interpretirt werden. Es seien $r^2\, dr\, dS$ und $r^2\, dr\, dS'$ zwei Raumelemente der Kugelschale, dann sagt die erste Interpretation der vorherigen Voraussetzung, dass, falls $dS = dS'$, die Anzahl der in beiden Raumelementen vorhandenen Molecüle immer genau dieselbe ist.

1) Zemplén Győző, Ann. d. Phys. 2. p. 404. 1900.

Nach dieser Interpretation ist offenbar $\sum_1^n \lambda$ immer genau gleich Null. Doch ist, wenn die Molecüle endliche Ausdehnung haben, eine solche Verteilung unmöglich.

Ich selbst verstehe die Voraussetzung auf folgende Weise, dass keine Richtung wahrscheinlicher ist als eine andere. Integrirt man über eine endliche Zeit, so ist $\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3}$ etc. und $\overline{\sum \lambda} = 0$, wo die horizontalen Striche nach der Zeit gewonnene Mittelwerte bedeuten. Doch können $\sum \lambda^2$ von $n/3$, und $\sum \lambda$ von Null in irgend einem Augenblicke verschieden sein. Es ist daher mit dieser Voraussetzung die Art der Verteilung noch nicht bestimmt. Wir bedürfen dazu noch einer Annahme. Nehmen wir z. B. an, dass für irgend welche Richtungen von $m m_1$, $m m_2 \ldots m m_{n-1}$ alle Richtungen von $m m_n$ gleich wahrscheinlich sind. Eine solche Verteilung habe ich „a haphazard distribution" genannt. Bei dieser Verteilung ist für jedes Molecül

$$\overline{\lambda^2} = \tfrac{1}{3}, \quad \text{und} \quad \overline{\sum_1^n \lambda} = 0,$$

weil jeder positive Wert von λ und der entsprechende negative Wert gleich wahrscheinlich sind. Doch kann $\sum_1^n \lambda$ nicht in jedem Augenblicke genau gleich Null sein, denn es ist

$$\left(\sum_1^n \lambda\right)^2 = \lambda_n^2 + \left(\sum_1^{n-1} \lambda\right)^2 + 2\lambda_n \sum_1^{n-1} \lambda.$$

Unserer Annahme gemäss sind λ_n und $-\lambda_n$ gleich wahrscheinlich, und daher im Mittel

$$2\lambda_n \sum_1^{n-1} \lambda = 0.$$

Und so im Mittel

$$\left(\sum_1^n \lambda\right)^2 = \lambda_n^2 + \left(\sum_1^{n-1} \lambda\right)^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \ldots + \lambda_n^2,$$

falls wir für alle n Molecüle die oben für m_n gemachte Annahme einführen. $\sum_1^n \lambda$ muss daher im allgemeinen von Null verschieden sein.

Freilich ist diese Annahme „the haphazard distribution" .cht gestattet, wenn wir annehmen, dass die Molecüle auf-nander Kräfte ausüben. Wegen der Wirkung derselben sind ır gegebene $\lambda_1, \mu_1, \nu_1 \ldots, \lambda_{n-1}, \mu_{n-1}, \nu_{n-1} \ldots$ nicht alle ichtungen für mm_n gleich wahrscheinlich. Führen wir daher ine andere Annahme ein, welche auch mit der obigen Voraus-tzung nicht in Widerspruch steht.

Bei irgend einer Verteilung der Molecüle $m_1, m_2 \ldots, m_n$ ei χ das Potential der zwischen denselben wirkenden Kräfte. 's sei nun dem Boltzmann'schen Gesetze gemäss die Wahr-heinlichkeit dieser Verteilung $A \varepsilon^{-2h\chi}$, wo A eine Constante edeutet. Ist die Verteilung eine symmetrische, für welche $\sum \lambda = 0$, so ist, wenn nur abstossende Kräfte wirken, χ ein inimum, und so diese symmetrische Verteilung zwar die ahrscheinlichste, aber deshalb nicht die einzig mögliche. t der minimale Wert des Potentiales (bei der symmetrischen erteilung) χ_0, und das Potential bei einer anderen Vertei-ng χ, und bedeuten P_0, P die Wahrscheinlichkeiten dieser rteilungen, so ist

$$\frac{P}{P_0} = \varepsilon^{-h(\chi - \chi_0)}.$$

Dies kann aber bei endlichen Werten χ_0 und h nicht schwinden. Im allgemeinen wird daher für jedes r $r \sum_1^n \lambda$, h. $\sum_1^n (x' - x)$ von Null verschieden sein. Sind XYZ die äfte die sämtliche Molecüle des Gases auf m ausüben, so X im allgemeinen von Null verschieden. Ist aber X positiv, ist für $\sum_1^n (x' - x)$ ein negativer Wert wahrscheinlicher als entsprechende positive. $X \sum_1^n (x' - x)$ ist daher im all-einen negativ.

Zweiter Einwand.

2. Befinde sich ein Molecül m im Punkte $x\,y\,z$, ein Molecül m' Punkte $x'\,y'\,z'$, und sei

$$(x' - x)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2 = r^2,$$

ie Function, welche Zemplén (l. c. p. 406) definirte (welche nämliche ist, die ich auf p. 56 meiner Abhandlung als f nirt habe).

Nach meiner Definition ist

$$\xi = \frac{\sum \alpha \varphi}{\sum \varphi} \text{ etc.},$$

wo die Summation über alle Molecüle des Gases ausgedehnt ist. Wenn alle Molecüle gleich beschaffen sind, haben wir offenbar

$$\bar{\xi} = \bar{\alpha},$$

wo $\bar{\alpha}$ die x-Geschwindigkeit des gemeinsamen Schwerpunktes bedeutet. Ist das Gas ein ruhendes, so ist

$$\bar{\alpha} = 0, \quad \bar{\xi} = 0.$$

ξ wird aber im allgemeinen von seinem Mittelwerte abweichen.

Zemplén schliesst aber, dass $\xi = \bar{\alpha}$. Sein Beweis ist von den besonderen Eigenschaften der Function φ vollständig unabhängig, sodass aus dem Zemplén'schen Ergebnisse folgen würde, dass sämtliche lineare Functionen $\alpha_1, \alpha_2 \ldots, \alpha_n$, in welchen die Summe der Coefficienten gleich 1 ist, keinen anderen Wert als $\bar{\alpha}$ besitzen können.

Selbstverständlich ist dieses Resultat unmöglich, vorausgesetzt, dass die Molecüle endliche Ausdehnungen besitzen.

Ich glaube Zemplén selbst will nicht die Richtigkeit dieses Resultates beweisen, vielmehr will er zeigen, dass es eine unvermeidliche Folge meiner Definitionen ist.

Der Beweis beruht aber auf einem Missverständnisse, welches darin besteht, dass der Ausdruck auf der rechten Seite Zemplén's Gleichung (11) nicht den wirklichen Wert, sondern bloss den Mittelwert $\sum \alpha \varphi$ angiebt. Zemplén hat daher nicht die unmögliche Gleichung

$$\frac{\sum \alpha \varphi}{\sum \varphi} = \xi = \bar{\alpha}$$

bewiesen, wohl aber die offenbar richtige $\bar{\xi} = \bar{\alpha}$. Folgende Bemerkungen werden den Leser von der Richtigkeit meiner Behauptung überzeugen.

Es seien in einem Raume S N Molecüle vorhanden, und es sei $N f(\alpha) d\alpha$, oder z. B. $N A \varepsilon^{-h \alpha^2} d\alpha$, die Anzahl derjenigen Molecüle, deren x-Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen α und $\alpha + d\alpha$ liegen. Ist N unendlich gross, so kann dieser Ausdruck als der genaue oder wirkliche Wert

betrachtet werden. Ist aber N endlich, so kann es bloss den Mittelwert dieser Anzahl angeben. Die Abweichungen von diesem Mittelwerte werden gegenüber dem Mittelwerte nicht unendlich klein sein. Wenden wir nun diese Bemerkungen auf die rechte Seite der Gleichung (11) an.

Wenn man die dreifache Integration nach $a\,b\,c$ durch die sphärische nach r ersetzt, welche hier, weil φ eine Function von r allein ist, bequemer erscheint, so geht der erwähnte Ausdruck in den folgenden über

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 dr\,\varphi \iiint \alpha\, g(x\,y\,z\;\alpha\,\beta\,\gamma\;t)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma\,.$$

Betrachten wir jetzt die Kugelschale $4\pi r^2 dr$. Wenn diese, obwohl unendlich klein, doch unendlich viele Molecüle enthält, so ist die Anzahl derjenigen Molecüle innerhalb der Kugelschale, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen (4)[1]) liegen, genau gleich

$$4\pi r^2 dr\, g(x\,y\,z\;\alpha\,\beta\,\gamma\;t)\; d\alpha\, d\beta\, d\gamma\,.$$

Alle diese Molecüle sind mit demselben Wert von φ verbunden. In diesem Falle ist daher die Gleichung (11) ein wirkliches Resultat.

Thatsächlich kann aber die Kugelschale $4\pi r^2 dr$ nur eine sehr kleine Anzahl von Molecülen enthalten. Ferner kann man bei dieser Berechnung nicht unendlich viele Kugelschalen als einen einzigen Raum betrachten, da sie mit verschiedenen Werten φ verbunden sind. Der Ausdruck rechts in Gleichung (11) giebt daher wirklich nur den Mittelwert $\sum \alpha\,\varphi$. Die Behauptung $\xi = \bar{\alpha}$ ist daher keineswegs bewiesen. Die Function ξ wird, wie ich gesagt habe, ebenso wie die Geschwindigkeit α eines Molecüles, von seinem Mittelwert abweichen. Um zu beweisen, dass die Abweichungen merklich sein können, muss man $\overline{\xi^2}$ berechnen. Die Rechnung ergiebt ohne Schwierigkeit, dass

$$\overline{\xi^2} = \bar{\alpha}^2 + \frac{\sum \varphi^2}{(\sum \varphi)^2}\,\frac{1}{2h} = \frac{\sum \varphi^2}{(\sum \varphi)^2}\,\frac{1}{2h}\,,\ \text{wenn}\ \bar{\alpha} = 0\,;$$

$\overline{\xi^2}$ hängt daher von der Beschaffenheit der Function φ ab.

1) l. c. p. 406.

Kann man die b-Coefficienten meiner quadratischen Function

$$Q = \sum(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) + \sum\sum b(\alpha\alpha' + \beta\beta' + \gamma\gamma')$$

bestimmen, so kann man $-b$ statt $\varphi / \sum \varphi$ in der Definition von ξ, η, ζ einführen. Dann sind ξ, η, ζ die Componenten der dem Punkte $x\,y\,z$ gehörenden Strömungsgeschwindigkeit. Ferner kann Q in folgender Form geschrieben werden:

$$Q = \sum\{(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) - (\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta)\},$$

so verschwindet Q nur, wenn

$$\alpha^2 = \alpha\xi \text{ etc.}$$

3. Man kann auch auf folgende Weise einen Einwand gegen meinen Satz im vierten Capitel erheben. Bei Ableitung der Gleichung (IV) habe ich dass $\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3}$ etc. angenommen. Führt man aber die Rechnung aus, so erhält man die Gleichung

$$\text{(IVa)} \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum m \frac{dx}{dt} \sum f \frac{dx'}{dt} + \text{ etc.} \\ & + \sum m \sum r \frac{df}{dr} \left(\lambda \frac{dx}{dt} + \mu \frac{dy}{dt} \right. \\ & \left. + \nu \frac{dz}{dt}\right)\left(\lambda \frac{dx'}{dt} + \mu \frac{dy'}{dt} + \nu \frac{dz'}{dt}\right) \\ & + \sum X \sum f(x' - x) + \text{ etc.} \\ & + \sum m \left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \sum (3\lambda^2 - 1) f + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 \sum (3\mu^2 - 1) f \right. \\ & \left. + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \sum (3\nu^2 - 1) f\right\} \\ & + \sum m \left(\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right) \int_0^\infty 4\pi r^3 f \frac{d\varrho}{dr} dr. \end{aligned} \right.$$

Die beiden letzten Glieder habe ich weggelassen. Hier aber kann man sagen, dass, obwohl im allgemeinen

$$3\overline{\lambda^2} - 1 = 3\overline{\mu^2} - 1 = 3\overline{\nu^2} - 1 = 0;$$

doch nicht folgt, dass

$$(3\overline{\lambda^2} - 1)\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + (3\overline{\mu^2} - 1)\left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + (3\overline{\nu^2} - 1)\left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = 0,$$

da die Richtung

$$\frac{dx}{dt}, \quad \frac{dy}{dt}, \quad \frac{dz}{dt}$$

ne Function von $\sum \lambda^2$, $\sum \mu^2$, $\sum \nu^2$ sein kann. Um zu igen, dass dieser Einwand nur scheinbar ist, betrachte man nächst einen gewissen Grenzfall. — Ist N die Anzahl der olecüle in dem gaserfüllten Raume Ω, so ist

$$\Omega / N = \frac{4 \pi q^3}{3}.$$

ist eine bestimmte Grösse. Ferner sei c der Wirkungsdius eines Molecüls. Nehmen wir nun an, dass c/q sehr ein ist, und daher innerhalb der Wirkungssphäre von m nur n Molecül m' vorhanden sein kann. „The encounters are nary". In diesem Grenzfall sind das Boltzmann'sche stem und das meinige nicht voneinander verschieden. Man rd leicht sehen, dass uns die Anwendung meines Satzes auf s so beschaffene System zu dem Boltzmann'schen Resultate hren wird.

Die Kraft, welche m auf m' ausübt, ist eine Centralkraft d Function des Abstandes $m m'$. Daher können wir uns m' eine Centralbahn um ruhendes m ziehend denken. Sei $m' = r$, v die Geschwindigkeit von m' und ϑ der Winkel, n v mit $m m'$ macht. Ferner seien v_0, ϑ_0 für irgend eine hn die Werte von v, ϑ falls $r = c$. Ziehen wir um m als ntrum zwei Kugelflächen mit Radien r bez. c, und nennen se die r-Fläche bez. die c-Fläche. — Wegen des Princips n Centralbahnen haben wir, wenn r und c derselben Bahn gehören

$$) \qquad \left\{ \begin{array}{l} c v_0 \sin \vartheta_0 = r v \sin \vartheta, \\ \text{und daher} \\ \cos \vartheta_0 \, d \vartheta_0 = \frac{r v}{c v_0} \cos \vartheta \, d \vartheta, \end{array} \right.$$

nn wegen der Erhaltung der Kraft ist v eine Function von r d v_0, von ϑ_0 und ϑ aber unabhängig.

Berechnen wir jetzt die Anzahl derjenigen Molecüle e während der Zeit t durch die r-Fläche mit Geschwindigit v in der Richtung $\vartheta \ldots \vartheta + d\vartheta$ gehen. Sie sind eselben Molecüle, die während einer gleichen Zeit t durch die Fläche mit Geschwindigkeit v_0 in der Richtung $\vartheta_0 \ldots \vartheta_0 + d\vartheta_0$ gangen sind. Die zu berechnende Anzahl ist daher gleich

$N v_0 \sin\vartheta_0 \cos\vartheta_0 \, d\vartheta_0 \, t$, wo N von v_0 und ϑ_0 unabhängig ist, oder wegen der Gleichungen (A)

$$N t \frac{r^2 v^2}{c^2 v_0^2} v_0 \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta \, .$$

Sie ist daher $\sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta$ proportional. Folglich ist die Anzahl derjenigen Molecüle, die sich innerhalb der Kugelschale $4\pi r^2 dr$ befinden und die Geschwindigkeit v in der Richtung $\vartheta \ldots \vartheta + d\vartheta$ besitzen, $\sin\vartheta \, d\vartheta$ proportional. Daher, für irgend welche Werte von r und v, $\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{3}$, oder wenn man die Richtung v als x-Axe nimmt, $\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3}$ etc. Wir erhalten daher meine Gleichung (IV) in der Form

$$(\mathrm{IV\,b}) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum m \frac{dx}{dt} \sum f \frac{dx'}{dt} + \text{etc.} \\ & + \sum m \sum r \frac{df}{dr} \left(\lambda \frac{dx}{dt} + \mu \frac{dy}{dt} \right. \\ & \left. + \nu \frac{dz}{dt} \right) \left(\lambda \frac{dx'}{dt} + \mu \frac{dy'}{dt} + \nu \frac{dz'}{dt} \right) \\ & + \sum X \sum f (x' - x) + \text{etc.} \\ & + \frac{1}{3} \sum m \left(\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right) \int_0^\infty 4\pi r^3 f \frac{d\varrho}{dr} dr = 0 \end{aligned} \right.$$

Betrachten wir das letzte Glied dieses Ausdruckes. Hier bedeutet $\varrho \, . \, 4\pi r^2 dr$ *die Wahrscheinlichkeit*, dass sich ein Molecül m' innerhalb der Kugelschale $4\pi r^2 dr$ befinde. Daher ist wegen Boltzmann's Gesetzes $\varrho = A \varepsilon^{-2h\chi}$, wo χ das Potential der von m auf m' ausgeübten Kraft R bedeutet.

Folglich

$$\frac{d\varrho}{dr} = -2h\varrho \frac{d\chi}{dr} = +2h\varrho R$$

und da

$$m \left(\overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} + \overline{\left(\frac{dy}{dt} \right)^2} + \overline{\left(\frac{dz}{dt} \right)^2} \right) = \frac{3}{2h} \, ,$$

so geht das letzte Glied in $+\sum f R r$ über. Das dritte Glied aber desselben Ausdruckes ist in demselben Falle gleich $-\sum f R r$. Daher heben sich die beiden Glieder auf und es bleibt nur die Gleichung

$$\sum m \frac{dx}{dt} \sum f \frac{dx'}{dt} + \sum m \frac{dy}{dt} \sum f \frac{dy'}{dt}$$
$$+ \sum m \frac{dz}{dt} \sum f \frac{dz'}{dt}$$
$$+ \sum m \sum r \frac{df}{dr} \left(\lambda \frac{dx}{dt} + \mu \frac{\partial y}{dt}\right.$$
$$\left. + \nu \frac{dz}{dt}\right) \left(\lambda \frac{dx'}{dt} + \mu \frac{dy'}{dt} + \nu \frac{dz'}{dt}\right) = 0,$$

welche erfüllt ist, wenn man für jedes r und daher für jedes f

$$\overline{\frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt}} = 0 \text{ etc.}$$

setzt. Das Resultat stimmt mit dem von Boltzmann überein.

Wenn man dagegen den entgegengesetzten Fall, wo c/q sehr gross ist, betrachtet, kann man nicht mehr

$$\frac{d\varrho}{dr} = -2h\varrho \frac{d\chi}{dr}$$

setzen, falls nicht r äusserst klein gegenüber c ist. Für diesen Fall muss man $d\varrho/dr = 0$ setzen. Dann verschwindet das letzte Glied der Gleichung IVb, und wir erhalten die Gleichung IV meiner Abhandlung.

4. Ferner können wir einen Beweis liefern, dass auch in dem allgemeinen Falle wirklich $\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3}$ etc. zu setzen ist. Dies ist offenbar richtig, wenn keine intermolecularen Kräfte vorhanden sind. Daher ist es auch richtig, wenn, was die Kräfte betrifft, für irgend welchen Wert von $\sum \lambda^2$, $d\overline{\lambda^2}/dt$ gleich Null ist.

Betrachten wir ein Molecül m und in seiner Nähe ein Molecül m'. Seien λ, μ, ν die Constanten der Richtung mm', α, β, γ die Geschwindigkeitscomponenten von m, und ist $P'mP$ die Richtung (α, β, γ), so entsprechen $-\alpha$, $-\beta$, $-\gamma$ der entgegengesetzten Richtung PmP'. φ sei der Winkel $m'mP$, sodass

$$\cos\varphi = \frac{\lambda\alpha + \mu\beta + \nu\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}},$$

$$\cos m'mP' = \cos(\pi - \varphi) = -\frac{\lambda\alpha + \mu\beta + \nu\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}.$$

Während der unendlich kleinen Zeit dt, wegen der auf m wirkenden Kräfte, gehen α, β, γ in $\alpha + \alpha' dt$, $\beta + \beta' dt$, $\gamma + \gamma' dt$ über, wo

$$\frac{\alpha'}{\sqrt{\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2}} \text{ etc.}$$

die Richtungsconstanten z. B. von mR bedeuten, und $-\alpha$, $-\beta$, $-\gamma$ gehen in $-\alpha + \alpha' dt$, $-\beta + \beta' dt$, $-\gamma + \gamma' dt$ über. Wir haben daher, was die Kräfte betrifft,

$$\frac{d \cos \varphi}{dt} = \frac{d \cos \varphi'}{dt},$$

und da $\cos \varphi = - \cos \varphi'$,

$$\frac{d \cos^2 \varphi}{dt} = - \frac{d \cos^2 \varphi'}{dt},$$

oder wenn man $P'mP$ als x-Axe nimmt

$$\frac{d \lambda^2}{dt} = - \frac{d \lambda'^2}{dt}.$$

Dasselbe gilt für alle Molecüle m'. Nehmen wir nun an, dass, welches auch die augenblickliche Lage der übrigen Molecüle sei, die Geschwindigkeiten $+v$ und $-v$ für m überall gleich wahrscheinlich sind. Aus dieser Annahme folgt, dass

$$\frac{\overline{d \lambda^2}}{dt} = 0,$$

und daher, dass

$$\overline{\lambda^2} = \overline{\mu^2} = \overline{\nu^2} = \tfrac{1}{3}.$$

Meine Gleichung (IV) ist vollständig bewiesen.

Folglich sind dx/dt, dx'/dt die x-Geschwindigkeiten der Molecüle m, m', die einander sehr nahe sind, $\overline{\frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt}}$ ist im allgemeinen positiv.

Wenn aber die obige Annahme nicht gestattet ist, sei die Richtung $P'mP$ für das Molecül m wahrscheinlicher als PmP'. Weil diese Wahrscheinlichkeit von der augenblicklichen Lage der umgebenden Molecüle abhängt, muss dasselbe auch für das Molecül m' gelten, wenn der Abstand mm' sehr

ein ist. So folgt unmittelbar, dass $\overline{\frac{dx}{dt}\frac{dx'}{dt}}$ im Mittel positiv . Dasselbe gilt für

$$\overline{\frac{dy}{dt}\frac{dy'}{dt}} \text{ und } \overline{\frac{dz}{dt}\frac{dz'}{dt}}.$$

Ich meine aber, dass die gleiche Wahrscheinlichkeit jeder chtung und der entgegengesetzten Richtung für die Gehwindigkeit eines Molecüls als eine Bedingung der stationären ewegung immer anzunehmen ist.

(Eingegangen 2. August 1900.)

15. *Ueber das Weston'sche Cadmiumelement; Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn E. Cohen;*

von W. Jaeger und St. Lindeck.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In einer kürzlich veröffentlichten Notiz[1]) zu einer Mitteilung des Hrn. W. Marek äussert sich Hr. E. Cohen über das Weston'sche Cadmiumelement dahin, „dass sowohl das von Jaeger und Wachsmuth studirte Westonelement wie dasjenige, welches von der European Weston Electrical Instrument Co. angefertigt wird, zwischen 0° C. und 23° C. ein vollständig *metastabiles* Gebilde ist und daher innerhalb dieses Temperaturintervalles als Normalelement als unbrauchbar bezeichnet werden muss."

Die Begründung hierfür soll in einer demnächst in der „Zeitschrift für Physikalische Chemie" erscheinenden Veröffentlichung mitgeteilt werden. Es ist zu bedauern, dass diese Aeusserung, welche geeignet ist, das in langjährigem Gebrauch erprobte Normalelement zu discreditiren, hier ohne nähere Begründung ausgesprochen ist, da man so keinen Anhalt dafür hat, 1. bis zu welchem Betrag die elektromotorische Kraft dadurch beeinflusst werden kann und 2. unter welchen Bedingungen Umwandlungen eintreten können.

Unbeschadet der Richtigkeit der Resultate des Hrn. Cohen sprechen die über einen Zeitraum von mehr als sechs Jahren sich erstreckenden Erfahrungen der Reichsanstalt, über die wiederholt berichtet worden ist, dafür, dass das Cadmiumelement als Spannungsnormal vorzüglich brauchbar ist. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Veröffentlichungen der

1) E. Cohen, Ann. d. Phys. 2. p. 863. 1900.

Reichsanstalt über diesen Gegenstand in diesen Annalen und auf den letzten Thätigkeitsbericht derselben.[1])

Die Erfahrungen erstrecken sich auf ca. 60 Elemente mit überschüssigem Cadmiumsulfat, und ca. 100 Elemente mit verdünnter Lösung nach Weston'scher Vorschrift, von denen die weitaus meisten zur Prüfung von der Weston Co. eingesandt waren. Bei den in der Reichsanstalt hergestellten Elementen halten sich die Abweichungen vom Normalwert fast stets innerhalb eines Zehntausendstel; von den in den letzten $2^1/_2$ Jahren zu verschiedenen Zeiten eingesandten Elementen weichen etwa 80 Proc. nicht mehr als zwei Zehntausendstel vom Mittelwert ab, während die grössten Abweichungen in seltenen Fällen fünf Zehntausendstel erreichen.

Wir behalten uns vor, später ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

(Eingegangen 6. September 1900.)

Anmerkung bei der Correctur. Die von Hrn. Cohen angekündigte Veröffentlichung ist soeben unter dem Titel „Die Metastabilität des Weston-Cadmiumelementes und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement" erschienen.[2]) Das dort mitgeteilte Resultat giebt uns jedoch keinen Anlass, an unserer obigen Bemerkung etwas zu ändern. Hrn. Cohen's sehr weitgehende Schlüsse in Bezug auf die Unbrauchbarkeit des Weston'schen Elementes sind abgeleitet aus Beobachtungen an drei Elementen, die auf 0° gebracht wurden, wobei sich das (14,3 procentige) Cadmiumamalgam eines Elementes in eine andere Modification umwandelte. Diese Beobachtungen bilden in Verbindung mit einer dilatometrischen Messung die Unterlage für die oben angeführte Verurteilung des Cadmiumelementes. Es sei hierzu bemerkt, dass die Reichsanstalt selbst darauf hingewiesen hat, dass erstens beim Gebrauch des Elementes in der Nähe von 0° Unregelmässigkeiten auftreten können, weshalb die Elemente auch stets bei Zimmertemperatur benutzt werden; zweitens, dass es sich empfiehlt, bei der Her-

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 175. 1900.
2) E. Cohen, Zeitschr. f. Physik. Chem. 34. p. 621. 1900.

stellung von Cadmiumelementen etwas verdünnteres Amalg
als 14,3 procentiges zu verwenden, da bei Amalgamen von n
wenig grösserer Concentration schon bei Zimmertemperat
zeitliche Aenderungen im elektromotorischen Verhalten e
treten.[1]) Die Untersuchung des Hrn. Cohen beweist son
noch nichts über die Unbrauchbarkeit von Normal-Cadmiu
elementen, die vorschriftsgemäss zusammengesetzt und benut
werden.

1) Wied. Ann. **59**. p. 583. 1896; **65**. p. 110. 1898.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Fig. 9.

Schuss durch frische Schweinsblase. Auslösestelle 4 cm hinter der Ausschussstelle. (Schussrichtung ⟶ ; links Aufnahme des Ruhezustandes vor dem Schuss.)



Fig. 10.

Auslösung 30 cm hinter Ausschussstelle.



Fig. 11.

Auslösung 95 cm hinter Ausschussstelle.



Fig. 12.

Auslösung 245 cm hinter Ausschussstelle; zur weiteren Verzögerung ein 4,3 cm dickes Brett zwischen Blase und Franklin'scher Tafel. Blase zerreisst jetzt auch unten.

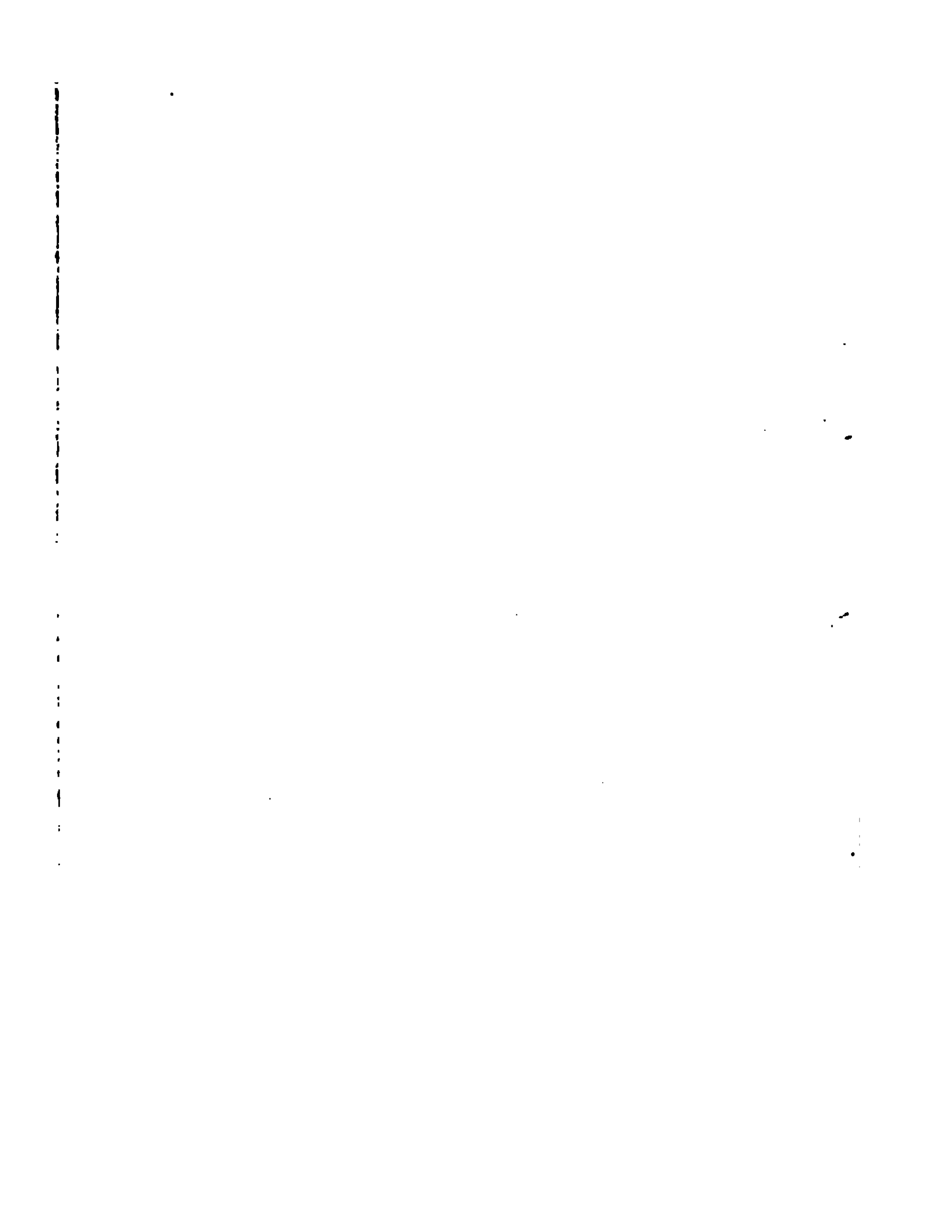




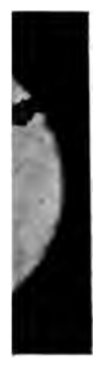
Fig. 19.

Schuss in der Längsrichtung des Bleirohres.
eitlicher Verlauf der Verticalbewegung d. freien Wasseroberfläche. (*a* wie bei Fig. 17 u. 18.)



Fig. 27.

Ebenso wie Fig. 25; Abstand 7 cm.
Einschnürung beginnt.



Iembran
ə ist ge-



Fig. 23.

Auslösung in 70 cm Höhe. (Beschreibung p. 255.)



Fig. 28.

Ebenso wie Fig. 25; Abstand 10 cm.



ɔcher
recke.
cm.



Fig. 26.

Ebenso wie Fig. 25; Abstand der Auslöseplatte 4 cm. Ausschussmembran weiter ausgebaucht.



Fig. 29.

Ebenso wie Fig. 25; Abstand 15 cm.
Geschoss ist ausgetreten.

№ 11.

·NNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 3.

1. *Zur Elektronentheorie der Metalle;* *von P. Drude.*

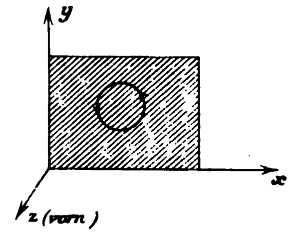
II. Teil.

ıomagnetische und thermomagnetische Effecte.

1. Die Ausgangsgleichungen.

ı knüpfe an an die Vorstellungen, Resultate und Be- ngen des ersten Teiles meiner Arbeit.[1]) Hinweise auf .rbeit werden im Folgenden mit I, p ... bezeichnet

sei eine rechtwinklige Metallplatte in ein homogenes eld der Stärke $\mathfrak{H}$ (nach absolutem C.G.S.-Maass) ge- und zwar liege sie senkrecht zu den magnetischen ien. Die eine Seite des Metallrechtecks liege parallel .xe, die zweite parallel zur die magnetischen Kraftlinien zur z-Axe, und zwar möge der Sinn dieser Axenrichtungen ıebenstehender Figur gewählt In der Figur ist der Rotations- das Magnetfeld ersetzenden ı'schen Ströme angegeben.



nn ein elektrischer Strom der Stromdichte j[2]) parallel ce in der Metallplatte eingeleitet wird, so müssen zu- lurch das Magnetfeld die nach der positiven x-Axe ·en positiven Elektronen nach unten, d. h. nach der ı y-Axe abgelenkt werden. Wir wollen nun aber an- dass von den Querseiten der Metallplatte kein Strom men werden soll; dann können auch die positiven

---

Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900.

ı sollen alle elektrischen Grössen nach absolutem elektro- Maass gemessen werden.

Elektronen nicht dauernd nach unten strömen, sondern sie laden nur beim Einleiten des Stromes j den unteren Rand der Platte zu positivem Potential bis zu der Stärke, dass dessen Einfluss die ablenkende Kraft des Magnetfeldes gerade compensirt, sodass die Elektronen einfach parallel zur x-Axe dauernd strömen. Durch das positive Potential des unteren Plattenrandes entsteht im Innern der Metallplatte eine positive elektrische (Transversal-)Kraft Y, sodass auf ein Elektron der Ladung e_1 die Kraft $e_1 Y$ nach der y-Axe wirkt. Direct durch das Magnetfeld entsteht infolge des Strömens der positiven Elektronen eine nach der negativen y-Axe gerichtete elektrische Kraft, welche auf ein Elektron der Ladung e_1 die Kraft äussert:

$$(1) \qquad K' = -\frac{e_1}{c}\mathfrak{H}\frac{d\xi_1}{dt}.$$

Hierin bezeichnet $d\xi_1/dt$ die Strömungsgeschwindigkeit der Elektronen der Ladung e_1, c das Verhältnis des elektrostatischen zum elektromagnetischen Maasssystem.[1])

Wenn nun eine Kraft K auf die Elektronen der Gattung 1 wirkt, deren Anzahl im cm^3 mit $\mathfrak{N}_1$ bezeichnet sei, so strömen in Richtung der Kraft (y-Axe) in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit die Anzahl

$$(2) \qquad \mathfrak{A} = K\, v_1 \mathfrak{N}_1$$

hindurch (nach I, p. 576). In unserem Falle ist

$$(3) \qquad K = e_1 Y + K' = e_1\left(Y - \frac{\mathfrak{H}}{c}\frac{d\xi_1}{dt}\right).$$

Hiermit haben wir aber noch nicht alle Ursachen erschöpft, welche eine Querströmung von Elektronen in der Metallplatte veranlassen würden. Durch das anfängliche Abdrängen der positiven Kerne des Stromes j nach unten wird ein Concentrationsgefälle der Kerne in der Querrichtung (nach der y-Axe) veranlasst. Daher bildet sich [nach I, p. 579 und 576, Formeln (25) und (14)] ein Diffusionsstrom

$$(4) \qquad \mathfrak{A}' = \tfrac{4}{3}\alpha T v_1 \frac{\partial \mathfrak{N}_1}{\partial y}$$

nach der negativen y-Axe, falls $\partial\mathfrak{N}_1/\partial y$ positiv ist.

1) Betreffs der ausführlicheren Ableitung des Wertes K' vgl. z. B. mein Buch: Lehrbuch der Optik p. 399. — Riecke (Wied. Ann. 66. p. 560. 1898) führt diesen Wert von K' als Annahme in seine Theorie ein.

Da nun im stationären Zustande keine Querströmung irgend einer Elektronengattung eintreten kann, so muss sein $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}'$, d. h. wir erhalten aus (2), (3) und (4) die Gleichung:

$$(5) \qquad e_1 \left(Y - \frac{\mathfrak{H}}{c} \frac{d\,\xi_1}{d\,t} \right) = \tfrac{4}{3}\, \alpha\, T \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial\, y}.$$

Nach der x-Axe strömt wegen Vorhandenseins einer elektrischen Kraft X die Kernzahl (pro Zeiteinheit durch ein cm^2):

$$e_1\, v_1\, \mathfrak{N}_1\, X.$$

Wenn nun auch ein Concentrationsgefälle der Kerne nach der x-Axe besteht, so würde der Diffusionsstrom

$$\tfrac{4}{3}\, \alpha\, T v_1 \frac{\partial\, \mathfrak{N}_1}{\partial\, x}$$

nach der negativen x-Axe bestehen. Da nun die Anzahl von Kernen der Gattung 1, welche in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit fliessen, gleich $\mathfrak{N}_1 (d\,\xi_1 / d\,t)$ zu setzen ist, so folgt

$$\mathfrak{N}_1 \frac{d\,\xi_1}{d\,t} = e_1\, v_1\, \mathfrak{N}_1\, X - \tfrac{4}{3}\, \alpha\, T v_1 \frac{\partial\, \mathfrak{N}_1}{\partial\, x},$$

oder

$$(6) \qquad \frac{d\,\xi_1}{d\,t} = v_1 \left(e_1\, X - \tfrac{4}{3}\, \alpha\, T \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial\, x} \right).$$

Die Kernzahl $\mathfrak{N}_1$ im Metall ist nun eine Function der Temperatur. Concentrationsgefälle der Kerne nach irgend einer Richtung bedingt also notwendig ein Temperaturgefälle nach dieser Richtung und umgekehrt. Um dies deutlich zum Ausdruck zu bringen, schreiben wir:

$$(7) \qquad \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial\, x} = \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d\, T} \cdot \frac{\partial\, T}{\partial\, x}, \qquad \frac{\partial \log \mathfrak{N}_1}{\partial\, y} = \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d\, T} \cdot \frac{\partial\, T}{\partial\, y};$$

hierin bezeichnet dann $\partial\, T / \partial\, x$ bez. $\partial\, T / \partial\, y$ das Temperaturgefälle nach der x- bez. y-Axe.

Dieselben Betrachtungen gelten für irgend eine andere Gattung von Elektronen, denn für jede einzelne Gattung von Elektronen kann im stationären Zustande, wenn ein elektrischer Strom oder ein Wärmestrom dauernd nach der x-Richtung fliesst, kein Querstrom (nach der y-Richtung) vorhanden sein, wenn der Platte kein Transversalstrom entnommen wird.

Wir gewinnen daher aus (5), (6) und (7) für zwei Gattungen von Elektronen der Ladungen e_1 und e_2 die Ausgangsgleichungen:

$$\frac{4\,\alpha\,T}{3}\,\frac{d\log\mathfrak{N}_1}{d\,T}\cdot\frac{\partial\,T}{\partial\,y} = e_1\left(Y - \frac{\mathfrak{H}}{c}\,\frac{d\,\xi_1}{d\,t}\right), \tag{8}$$

$$\frac{4\,\alpha\,T}{3}\,\frac{d\log\mathfrak{N}_2}{d\,T}\cdot\frac{\partial\,T}{\partial\,y} = e_2\left(Y - \frac{\mathfrak{H}}{c}\,\frac{d\,\xi_2}{d\,t}\right), \tag{9}$$

$$\frac{d\,\xi_1}{d\,t} = v_1\left(e_1\,X - \frac{4\,\alpha\,T}{3}\,\frac{d\log\mathfrak{N}_1}{d\,T}\cdot\frac{\partial\,T}{\partial\,x}\right), \tag{10}$$

$$\frac{d\,\xi_2}{d\,t} = v_2\left(e_2\,X - \frac{4\,\alpha\,T}{3}\,\frac{d\log\mathfrak{N}_2}{d\,T}\cdot\frac{\partial\,T}{\partial\,x}\right), \tag{11}$$

$$j = e_1\,\mathfrak{N}_1\,\frac{d\,\xi_1}{d\,t} + e_2\,\mathfrak{N}_2\,\frac{d\,\xi_2}{d\,t}\,. \tag{12}$$

In diesen Gleichungen bezeichnet X die gesamte, im Magnetfeld bestehende elektrische Kraft nach der x-Axe. Sie kann (durch Vorhandensein eines Longitudinaleffectes) verschieden sein von der äusseren elektrischen Kraft, welche zum Einleiten des Stromes j zwischen den beiden Verticalseiten des Metallrechtecks angelegt wurde.

In den Gleichungen sind

$$e_1,\ e_2,\ v_1,\ v_2,\ \mathfrak{N}_1,\ \mathfrak{N}_2,\ \frac{d\log\mathfrak{N}_1}{d\,T},\ \frac{d\log\mathfrak{N}_2}{d\,T}$$

constante Eigenschaften des Metalles. Aus den Gleichungen können bei gegebenem

$$j \text{ und } \frac{\partial\,T}{\partial\,x}$$

die fünf Grössen:

$$\frac{d\,\xi_1}{d\,t},\ \frac{d\,\xi_2}{d\,t},\ X,\ Y,\ \frac{\partial\,T}{\partial\,y}$$

berechnet werden. Auf die beiden letzteren Grössen kommt es besonders an, da sie die Bedeutung *des elektrischen und thermischen Transversaleffectes* haben.

2. Die galvanomagnetischen Transversaleffecte.

Wir specialisiren die Ausgangsgleichungen zunächst für den Fall:

$$j \text{ gegeben},\quad \frac{\partial\,T}{\partial\,x} = 0,$$

d. h. für den Fall eines elektrischen Stromes in der Platte, ohne dass in gleicher Richtung ein Temperaturgefälle besteht.

Experimentell wird dieser Fall nicht genau realisirt sein, falls man lediglich einen Strom durch die Verticalseiten des Rechtecks durchsendet. Denn wenn auch ursprünglich kein Temperaturgefälle $\partial T / \partial x$ besteht, so wird dies doch principiell, wie in § 4 näher besprochen wird, durch die eintretenden Transversaleffecte herbeigeführt. Diesen longitudinalen galvanomagnetischen Temperatureffect hat Nernst[1]) in der That an einem Wismutstäbchen constatirt, er war aber, selbst bei grosser Feldstärke, ausserordentlich schwach. Nun ergiebt sich auch theoretisch (vgl. § 4), dass alle Longitudinaleffecte proportional dem Quadrate der Feldstärke zunehmen müssen und in schwachen Feldern, bei welchen wohl schon Transversaleffecte bemerkbar sind, verschwinden. Bei anderen Metallen, als allein Wismut, sind überhaupt keine Longitudinaleffecte beobachtet worden. Wir wollen daher an unserer Annahme festhalten, dass $(\partial T / \partial x) = 0$ ist, falls man lediglich einen Strom j durchleitet, eine Annahme, die auch für Wismut als erfüllt anzusehen ist, wenn das Magnetfeld nicht zu stark gewählt wird.

Durch Elimination von $\partial T / \partial y$ gewinnt man aus (8) und (9):

$$(13)\quad \begin{cases} Y\left(e_1 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} - e_2 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}\right) = \dfrac{\mathfrak{H}}{c}\left(e_1 \dfrac{d \xi_1}{d t} \dfrac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T}\right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \left. - e_2 \dfrac{d \xi_2}{d t} \dfrac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}\right), \end{cases}$$

während aus (10) und (11) entsteht für $(\partial T / \partial x) = 0$:

$$(14)\qquad \frac{d \xi_1}{d t} = e_1 v_1 X, \qquad \frac{d \xi_2}{d t} = e_2 v_2 X.$$

Daher wird (13):

$$(15)\quad \begin{cases} Y\left(e_1 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} - e_2 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}\right) = \dfrac{\mathfrak{H}}{c} X\left(e_1^2 v_1 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T}\right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \left. - e_2^2 v_2 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}\right). \end{cases}$$

Nun ist aber nach (12) und (14):

$$(16)\quad \begin{cases} \qquad j = (e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2) X = \sigma X, \\ \text{wobei} \\ \qquad \sigma = e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2 \end{cases}$$

---

1) W. Nernst, Wied. Ann. 31. p. 784. 1887.

die (elektrostatisch gemessene) Leitfähigkeit des Metalles bedeutet. Wir wollen nun (vgl. I, p. 577)

$$(17) \qquad e_1 = + e, \qquad e_2 = - e$$

setzen, und erhalten dann aus (15):

$$(18) \qquad Y . \frac{d \log (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{d T} = \mathfrak{H} . \frac{j}{\sigma} . \frac{e}{c} \left(v_1 \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} - v_2 \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T} \right).$$

Diese Gleichung für den Halleffect Y stimmt mit der experimentell gefundenen Gleichung

$$(18') \qquad Y_m = R . j_m . \mathfrak{H}$$

formal überein, die Indices m an Y und j bezeichnen, dass diese Grössen nach absolutem, elektromagnetischem Maass gemessen sind. R bedeutet den sogenannten Rotationscoefficienten des betreffenden Metalles. R wird positiv genannt, wenn die Niveaulinien des Stromes j durch das Magnetfeld im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden (Ampère'schen) Ströme gedreht werden (falls man einen Transversalstrom abnimmt), d. h. bei unserer Lage des Coordinatensystems (vgl. p. 369) würde bei positivem R ein Transversalstrom, den man von der Platte durch seitliche Drähte abnehmen würde, vom unteren Rand der Platte durch die Drähte zum oberen Plattenrand fliessen. In der Platte selbst wird also die positive Elektricität nach unten gedrängt. Wenn man daher keinen Transversalstrom abnimmt, so muss durch die elektrostatische Ladung des unteren Plattenrandes eine positive elektrische Kraft Y in der Platte entstehen. Gleichung (18') ist also auch hinsichtlich des Vorzeichens richtig.

Da

$$j : j_m = c, \quad Y : Y_m = \frac{1}{c}$$

ist, so ergiebt der Vergleich von (18') mit (18):

$$(19) \qquad R = \frac{e c}{\sigma} . \frac{v_1 \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} - v_2 \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}}{\frac{d \log (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{d T}}.$$

Um auch den transversalen Temperatureffect zu berechnen, addiren wir die Gleichungen (8) und (9), woraus entsteht unter Rücksicht auf (17):

$$\frac{4\,\alpha\,T}{3\,e}\left(\frac{d\log \mathfrak{N}_1}{d\,T}+\frac{d\log \mathfrak{N}_2}{d\,T}\right)\frac{\partial\,T}{\partial\,y}=\frac{\mathfrak{H}}{c}\left(\frac{d\,\xi_2}{d\,t}-\frac{d\,\xi_1}{d\,t}\right),$$

d. h. nach (14):

$$\frac{4\,\alpha\,T}{3\,e}\cdot\frac{d\log(\mathfrak{N}_1\,\mathfrak{N}_2)}{d\,T}\cdot\frac{\partial\,T}{\partial\,y}=-\frac{\mathfrak{H}}{c}\,e\,X(v_1+v_2),$$

oder unter Rücksicht auf (16):

$$\frac{\partial\,T}{\partial\,y}\cdot\frac{d\log(\mathfrak{N}_1\,\mathfrak{N}_2)}{d\,T}=-\frac{3\,e}{4\,\alpha\,T}\cdot\mathfrak{H}\cdot\frac{j}{\sigma}\cdot\frac{e}{c}(v_1+v_2). \tag{20}$$

Da $d\log(\mathfrak{N}_1\,\mathfrak{N}_2)/d\,T$ eine universelle, positive Temperaturfunction ist (nach I, p. 582), so hat also *der transversale Temperatureffect bei allen Metallen dasselbe Vorzeichen* (während der Halleffect verschiedene Vorzeichen haben kann). Nach (20) muss bei positivem j und $\mathfrak{H}$ der untere Plattenrand wärmer sein, als der obere. Dieses Vorzeichen entspricht der von v. Ettingshausen[1]) gefundenen Regel, dass man, falls man *aussen* um die Platte herumgeht[2]), von der Eintrittsstelle des Stromes j in die Platte zur erwärmten Querseite im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ampère'schen Ströme gelangt. Diese Regel fand v. Ettingshausen ausser am Wismut auch am Tellur und Antimon, ferner v. Ettingshausen und Nernst[3]) an Zinn–Wismutlegirungen bestätigt. — Auch die Riecke'sche Theorie[4]) ergiebt dasselbe Vorzeichen der galvanomagnetischen Temperaturdifferenz, während allerdings die Bedeutung der in den Riecke'schen Formeln auftretenden Grössen von der hier gegebenen Theorie erheblich abweicht.

3. Die thermomagnetischen Transversaleffecte.

Wenn ein Temperaturgefälle nach der x-Axe künstlich in der Metallplatte aufrecht erhalten wird, ohne dass man einen elektrischen Strom hindurchsendet, so ist zu setzen:

$$j=0,\quad \frac{\partial\,T}{\partial\,x}\ \text{gegeben.}$$

---

1) A. v. Ettingshausen, Wied. Ann. **31**. p. 739. 1887.

2) Diesen Zusatz muss man der grösseren Deutlichkeit halber machen. Dass dieses thatsächlich der Sinn der v. Ettingshausen'schen Regel ist, ergiebt sich aus seinen ausführlich l. c. angegebenen Beobachtungen.

3) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **33**. p. 481. 1888.

4) E. Riecke, Wied. Ann. **66**. p. 563. 1898.

In diesem Falle gewinnen wir aus (10), (11) und (12):

$$(e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2) X = \frac{4 \alpha T}{3} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \left(e_1 v_1 \frac{d \mathfrak{N}_1}{d T} + e_2 v_2 \frac{d \mathfrak{N}_2}{d T} \right),$$

d. h. dieselbe Gleichung, wie sie auch in I, p. 581, Formel (31) für irgend ein Metall aufgestellt ist, in welchem ein Wärmestrom, aber kein elektrischer Strom fliesst.

Daher folgt nach (10) und (11):

$$\frac{d \xi_1}{d t} = \frac{4 \alpha T}{3} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot v_1 \cdot e_2 v_2 \mathfrak{N}_2 \frac{e_1 \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} - e_2 \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}}{e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2},$$

$$\frac{d \xi_2}{d t} = \frac{4 \alpha T}{3} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot v_2 \cdot e_1 v_1 \mathfrak{N}_1 \frac{e_2 \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T} - e_1 \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T}}{e_1^2 \mathfrak{N}_1 v_1 + e_2^2 \mathfrak{N}_2 v_2}.$$

Setzt man diese Werte in (13) ein und berücksichtigt (17), so folgt der thermomagnetische transversale elektrische Effect Y aus:

$$(21) \quad Y = - \mathfrak{H} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{4 \alpha T}{3} \cdot \frac{e^2}{c \sigma} v_1 v_2 \left(\mathfrak{N}_1 \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T} + \mathfrak{N}_2 \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} \right).$$

Die thermomagnetische transversale Temperaturdifferenz folgt aus (8) und (9), wenn man diese Gleichungen bez. mit $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ multiplicirt und addirt, da $j = 0$ ist, zu:

$$\frac{4 \alpha T}{3} \frac{\partial T}{\partial y} \left(\mathfrak{N}_1 \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T} + \mathfrak{N}_2 \frac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} \right) = e (\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_2) Y.$$

Multiplicirt man diese Gleichung mit (21), so folgt:

$$(22) \qquad \frac{\partial T}{\partial y} = - \mathfrak{H} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{e^2}{c \sigma} v_1 v_2 (\mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_2).$$

Nach v. Ettingshausen und Nernst[1]) wird der elektrische Effect Y dargestellt durch

$$(21') \qquad Y_m = Q \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Q ist positiv, wenn man von der Eintrittsstelle des Wärmestromes zur Eintrittsstelle des erzeugten elektrischen Querstromes (wenn man einen solchen durch seitlich angelötete Drähte abnehmen würde) in die Platte durch eine Bewegung[2]) im Sinne der das Magnetfeld ersetzenden Ampère'schen Ströme

1) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **29.** p. 343. 1886; W. Nernst, Wied. Ann. **31.** p. 760. 1887.

2) Im Aussenraum der Metallplatte; vgl. Anm. 2 auf p. 375.

gelangt. Bei dem von uns angenommenen positiven Sinne der Coordinatenaxen und des Magnetfeldes müsste nämlich bei positivem Q und positivem $\partial T / \partial x$ und $\mathfrak{H}$ der Querstrom in den oberen Plattenrand eintreten. Die positive Elektricität wird also in der Platte nach dem unteren Rand getrieben, und wenn man keinen Querstrom abnimmt, so muss der untere Plattenrand zu positivem Potential geladen werden, d. h. es muss eine positive elektrische Transversalkraft Y entstehen. Dies entspricht dem Vorzeichen in Formel (21'). Da nun $Y : Y_m = 1/c$, so ergiebt der Vergleich von (21) und (21'):

$$(23) \qquad Q = -\frac{4\,\alpha\,T}{3}\,\frac{e^2}{\sigma}\,v_1\,v_2\left(\mathfrak{N}_1\,\frac{d\log\mathfrak{N}_1}{d\,T} + \mathfrak{N}_2\,\frac{d\log\mathfrak{N}_2}{d\,T}\right).$$

Dieser thermomagnetische elektrische Effect Q kann nach dieser Formel sowohl positiv, wie negativ sein, während er nach der Riecke'schen Theorie[1]) nur einerlei Vorzeichen hat. Thatsächlich werden verschiedene Vorzeichen beobachtet.[2])

4. Die longitudinalen Effecte.

Wie in § 2 abgeleitet wurde, wird bei positivem j und $\mathfrak{H}$ der untere Plattenrand wärmer, als der obere. Es besteht daher in der Querrichtung (y-Axe) eine Energieströmung, ohne dass eine Elektronenströmung nach dieser Richtung eintritt. Der Vorgang ist so zu denken, dass von dem unteren Rand der Platte nach dem oberen (wegen der stets bestehenden unregelmässigen Bewegung der Elektronen, gerade wie in der kinetischen Gastheorie) gleich viel Elektronen nach dem oberen Rand der Platte strömen, wie umgekehrt, dass aber die nach oben strömenden Elektronen wegen der höheren Temperatur der unteren Seite der Platte im Durchschnitt grössere Geschwindigkeiten haben, als die von oben nach unten strömenden Elektronen. Erstere Elektronen werden nun, wenn sie positiv geladen sind, durch das Magnetfeld nach rechts abgedrängt, dagegen die von oben nach unten fliegenden posi-

---

1) E. Riecke, Wied. Ann. **66.** p. 565. 1898.

2) Vgl. hierüber auch E. v. Everdingen, Communic. from the Phys. Lab. of Leiden Nr. 42. p. 16. 1898.



tiven Elektronen etwas weniger (wegen ihrer geringeren Geschwindigkeit) nach links, sodass in Summe eine Anhäufung von positiven Elektronen nach der rechten Seite der Platte zu entstehen wird, und zwar muss dieser Effect proportional zu $\mathfrak{H}^2$ sein, weil die transversale Temperaturdifferenz proportional zu $\mathfrak{H}$ ist. Die Anhäufung von positiven Elektronen auf der rechten Seite der Platte (und die gleichzeitig eintretende Anhäufung von negativen Elektronen auf der linken Seite der Platte) muss aber eine dem Strom j entgegenwirkende elektromotorische Kraft erzeugen, was auch als scheinbare Widerstandsvermehrung des Metalles gedeutet werden kann, welche proportional zu $\mathfrak{H}^2$ sein muss. Hand in Hand mit diesem elektrischen Longitudinaleffect muss ein thermischer Longitudinaleffect stehen (vgl. § 2), da durch Concentrationsänderungen der Elektronen stets ein Temperaturgefälle erzeugt wird. In den Formeln (8) bis (12) würden diese Longitudinaleffecte dadurch berücksichtigt werden, dass man, wenn j gegeben ist, nicht, wie wir es oben § 2 gethan haben, $\partial T / \partial x = 0$ setzt. Man müsste also, um die Longitudinaleffecte zu berücksichtigen, nach dieser Vorstellung aus gegebenem j das $\partial T / \partial x$ berechnen. Dagegen ist der elektrische Longitudinaleffect in den Schlussformeln, welche die Transversaleffecte als Function von j enthalten, eliminirt, da X, welches die Summe der äusseren, den Strom j zunächst einleitenden elektrischen Kraft und der inneren durch das Magnetfeld und j entstehenden elektrischen Kraft ist, eliminirt ist.

Jedenfalls ergiebt sich, dass die Longitudinaleffecte mit $\mathfrak{H}^2$ proportional sind, mit dem Vorzeichen der Feldstärke $\mathfrak{H}$ sich nicht umkehren, und bei genügend schwachen Feldern ignorirt werden können, obwohl die Transversaleffecte beobachtbar sein können.

5. Numerische Verwertung der Beobachtungen.

Bei den besprochenen Erscheinungen treten sechs unbekannte, für das Metall charakteristische Temperaturfunctionen auf, nämlich

$$\mathfrak{N}_1, \ \mathfrak{N}_2, \ v_1, \ v_2, \ \frac{d\,\mathfrak{N}_1}{d\,T}, \ \frac{d\,\mathfrak{N}_2}{d\,T}.$$

r wollen diese sechs Unbekannten durch andere Bezeich-
ıgen ersetzen, nämlich durch:

$$) \begin{cases} \dfrac{d \log \mathfrak{N}_1}{d\,T} = x_1, \quad \dfrac{d \log \mathfrak{N}_2}{d\,T} = x_2, \quad e\,v_1 = y_1, \quad e\,v_2 = y_2, \\ e^2 \mathfrak{N}_1\, v_1 = \sigma_1, \quad e^2 \mathfrak{N}_2\, v_2 = \sigma_2. \end{cases}$$

σ_1 und σ_2 bedeuten die elektrischen Leitfähigkeiten der
ıitiven und negativen Elektronen nach elektrostatischem
asse [vgl. I, p. 582, Formel (37)]. Ferner sei zur Ab-
rzung gesetzt:

$$) \qquad \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right) T = p.$$

Man kann den Wert der universellen Constanten α / e in
ʒender Weise nach einem Verfahren von Reinganum[1])
ıtimmen, welches besser ist, als das früher von mir ein-
ıchlagene (I, p. 577). Nach I, p. 572 ist

$$) \qquad \alpha\,T = \tfrac{1}{2}\, m\, u^2,$$

bei m scheinbare Masse eines Elektrones, u seine mittlere
ınslationsgeschwindigkeit bedeutet. Es kann aber, nach
Voraussetzung meiner Theorie, m und u sich auch auf
Gasmolecül beziehen. Bei 18° C., d. h. $T = 291$, ist nun
Wasserstoff nach der kinetischen Gastheorie

$$u^2 = 3{,}605 \,.\, 10^{10},$$

ıer ergiebt sich aus der Elektrolyse für ein zweiatomiges
sserstoffmolecül:

$$\frac{2\,e}{m} = 2{,}896 \,.\, 10^{14};$$

:t man diese Werte in (26) ein, so folgt:

$$) \qquad \frac{\alpha\,T}{e} = 1{,}242 \,.\, 10^{-4}, \qquad \frac{\alpha}{e} = 4{,}27 \,.\, 10^{-7}$$

statt $\alpha / e = 4{,}42 \,.\, 10^{-7}$, welches ich in I, p. 577 berechnet
ıe).

Daher ist bei 18° C.:

$$) \qquad p = 1{,}656 \,.\, 10^{-4}.$$

---

1) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 2. p. 398. 1900.

Unter Benutzung der Bezeichnungen (24) und (25) wird nun nach (19) der Rotationscoefficient R des Halleffectes:

(29) $$R = \frac{c}{\sigma} \frac{y_1 x_2 - y_2 x_1}{x_1 + x_2},$$

ferner der thermomagnetische Coefficient Q nach (23):

(30) $$Q = -\frac{p}{\sigma}(\sigma_1 x_1 y_2 + \sigma_2 x_2 y_1).$$

Führt man ferner für den galvanomagnetischen Temperatureffect einen Coefficienten P ein nach der Gleichung:

(31) $$\frac{\partial T}{\partial y} = -\mathfrak{H} . j_m . P,$$

so ergiebt der Vergleich mit Formel (20):

(32) $$P = \frac{1}{p\,\sigma} . \frac{y_1 + y_2}{x_1 + x_2}.$$

Führt man schliesslich für den thermomagnetischen Temperatureffect einen Coefficienten S ein nach der Gleichung:

(33) $$\frac{\partial T}{\partial y} = + \mathfrak{H} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot S,$$

so ergiebt der Vergleich mit (22):

(34) $$S = \frac{1}{c\,\sigma}(\sigma_2 y_1 - \sigma_1 y_2).$$

Ferner besteht noch die Relation:

(35) $$\sigma_1 + \sigma_2 = \sigma.$$

Zur Berechnung der sechs Unbekannten aus Beobachtungen wären nun aber erst fünf Gleichungen aufgestellt, nämlich (29), (30), (32), (34) und (35). Als sechste Gleichung kann man zweckmässig die Abweichung des Metalles vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz heranziehen. Nach I, p. 582, Formel (38) ist das Verhältnis der Wärmleitfähigkeit k zur elektrischen Leitfähigkeit σ:

(36) $$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T\left\{1 + 2\,T\frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma^2}(x_1 + x_2)\right\}.$$

Setzen wir:

(37) $$W = 2\,T\frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma^2} \cdot (x_1 + x_2),$$

so giebt diese Grösse W die Abweichung des Metalles vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz an, und nach (36) und (37)

in folgender Weise berechnet werden, wenn $k:\sigma$ be- wird. Es ist:

$$1 + W = \frac{k/\sigma}{0,71} 10^{10},$$

auf 18° C. bezogen wird.

(32) und (37) folgt durch Elimination von $x_1 + x_2$:

$$y_1 + y_2 = P p \sigma \cdot \frac{W}{2T} \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_1 \sigma_2},$$

winnt man aus (34) und (39):

$$\begin{cases} y_1 = \quad S c + P p \sigma \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_2}, \\ y_2 = - S c + P p \sigma \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_1}. \end{cases}$$

(29) und (37) folgt nun:

$$y_1 x_2 - y_2 x_1 = \frac{R \sigma}{c} \cdot \frac{W}{2T} \cdot \frac{\sigma^2}{\sigma_1 \sigma_2};$$

t man diese Gleichung mit (30), so folgt:

$$\begin{cases} y_1 x_2 = \quad \dfrac{R \sigma}{c} \cdot \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_2} - \dfrac{Q}{p}, \\ y_2 x_1 = - \dfrac{R \sigma}{c} \cdot \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_1} - \dfrac{Q}{p}. \end{cases}$$

ivision dieser Gleichungen durch die Gleichungen (40)

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{\dfrac{R \sigma}{c} \cdot \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_1} + \dfrac{Q}{p}}{S c - P p \sigma \cdot \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_1}}, \\ x_2 = \dfrac{\dfrac{R \sigma}{c} \cdot \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_2} - \dfrac{Q}{p}}{S c + P p \sigma \cdot \dfrac{W}{2T} \cdot \dfrac{\sigma}{\sigma_2}}. \end{cases}$$

ch Addition dieser beiden Gleichungen folgt, wenn Abkürzung setzt:

$$\cdot \frac{W}{2T} = \alpha, \quad \frac{Q}{p} = \beta, \quad P p \sigma \cdot \frac{W}{2T} = \gamma, \quad S c = \delta,$$

$$x_1 + x_2 = \frac{(\alpha \delta + \beta \gamma) \dfrac{\sigma^2}{\sigma_1 \sigma_2}}{\delta^2 - \gamma^2 \dfrac{\sigma^2}{\sigma_1 \sigma_2} + \delta \gamma \left(\dfrac{\sigma}{\sigma_2} - \dfrac{\sigma}{\sigma_1} \right)}.$$

Eliminirt man nun durch (37) $x_1 + x_2$, so entsteht:

$$\frac{W}{2T} = \frac{\alpha\delta + \beta\gamma}{\delta^2 - \gamma^2 \frac{\sigma^2}{\sigma_1 \sigma_2} + \delta\gamma\left(\frac{\sigma}{\sigma_2} - \frac{\sigma}{\sigma_1}\right)}. \tag{46}$$

Setzt man daher schliesslich noch:

$$\frac{W}{2T} \cdot \frac{1}{\alpha\delta + \beta\gamma} = \varepsilon, \quad \frac{\sigma_1}{\sigma} = \eta, \quad \frac{\sigma_2}{\sigma} = 1 - \eta, \tag{47}$$

so folgt für η die quadratische Gleichung:

$$\eta^2(1 - \varepsilon\delta^2) + \eta[\varepsilon\delta(\delta + 2\gamma) - 1] - \varepsilon\gamma(\gamma + \delta) = 0. \tag{48}$$

Hat man diese Gleichung für η aufgelöst, so ergeben sich nach (40) und (43) die charakteristischen Eigenschaften des Metalles durch die Formeln:

$$\left\{\begin{aligned} x_1 &= \frac{\alpha + \beta\eta}{-\gamma + \delta\eta}, \qquad x_2 = \frac{\alpha - \beta(1-\eta)}{\gamma + \delta(1-\eta)}, \\ y_1 &= \delta + \frac{\gamma}{1-\eta}, \qquad y_2 = -\delta + \frac{\gamma}{\eta}. \end{aligned}\right. \tag{49}$$

Da die Gleichung (48) quadratisch in η ist, *so folgen, falls beide Wurzeln η positiv und kleiner als 1 ausfallen, zwei mögliche Lösungssysteme für die sechs Beobachtungen: P, Q, R, S, W, σ. Dies ist nun thatsächlich der Fall.* Welche Lösung die richtige ist, kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus dem Thomsoneffect des Metalles beurteilen. Nach I, p. 586 ist nämlich die in der Zeiteinheit entwickelte, nach mechanischem Maass gemessene Thomsonwärme q zwischen zwei Querschnitten eines Leiters, deren Temperaturdifferenz dT beträgt, falls ein Strom der Stärke i (elektrostatisch gemessen) im Sinne des Temperaturgefälles fliesst:

$$q = p . i\, dT \left\{\frac{\sigma_1 x_1 - \sigma_2 x_2}{\sigma} + \frac{3}{4T}\frac{d}{dT}\left[\frac{\sigma_1 - \sigma_2'}{\sigma} T\right]\right\}. \tag{50}$$

Einen genaueren Aufschluss über diese Thomsonwärme auf Grund der berechneten Werte x_1, x_2, σ_1, σ_2 könnte man nun allerdings nur geben, wenn man auch den Temperaturcoefficienten

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma}\right)$$

kennt, d. h. wenn man auch die Temperaturcoefficienten der sechs Grössen P, Q, R, S, W, σ beobachtet. Da indes wahr-

scheinlich bei allen Metallen die Leitfähigkeit der einen Elektronengattung die der anderen sehr übertrifft[1]), so ist annähernd

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma} = \pm 1,$$

und man kann durch Vernachlässigung dieses Temperaturcoefficienten annähernd setzen (vgl. I, p. 587):

$$(51) \qquad q = p \, . \, i \, d \, T \left\{ \frac{\sigma_1}{\sigma} x_1 - \frac{\sigma_2}{\sigma} x_2 + \frac{3}{4\,T} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma} \right\}.$$

Da nun für die beiden möglichen Lösungen von x_1, x_2, σ_1, σ_2 der Thomsoneffect verschieden ausfällt, bei Wismut z. B. sogar dem Vorzeichen nach, so kann man durch Vergleich mit der Beobachtung über Q die richtige Lösung erkennen.

Um zu zuverlässigen Schlüssen zu gelangen, müssten an demselben Metallstück sämtliche sechs Grössen P, Q, R, S, W, σ und womöglich (zur Prüfung der Theorie) auch der Thomsoneffect q beobachtet werden. Leider liegen derartige Beobachtungen nicht vor, v. Ettingshausen und Nernst[2]) haben P, Q, R, σ, v. Everdingen[3]) hat P, Q, R, S, σ an derselben Wismutplatte bestimmt.

Wir wollen zunächst erstere Beobachtungen benutzen, und zwar die für das schwächste Magnetfeld ($\mathfrak{H} = 2800$) erhaltenen Zahlen, um die Störung durch Longitudinaleffecte möglichst zu vermeiden. Da v. Ettingshausen und Nernst bei einem Strom der elektromagnetisch gemessenen Dichte $j_m = 2{,}72$ und im Magnetfeld $\mathfrak{H} = 2800$ eine Temperaturdifferenz von $0{,}962^0$ an einer 2,2 cm breiten Platte beobachtet haben, so ist

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -\,0{,}437$$

und nach (31):

$$P = +\,0{,}574 \, . \, 10^{-4}.$$

---

1) Vor allem gilt dies bei denjenigen reinen Metallen, welche das Wiedemann-Franz'sche Gesetz befolgen, für welche also W sehr klein ist.

2) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **33.** p. 474. 1888.

3) E. van Everdingen, Communic. from the Physic. Laborat. of Leiden Nr. 42. 1898.

Ferner ergab sich:

$$R^{1)} = -9{,}3, \quad Q = -0{,}216, \quad \sigma_m = 4{,}8 \,.\, 10^{-6},$$

d. h.

$$\sigma = c^2 \,.\, \sigma_m = 43{,}2 \,.\, 10^{14}.$$

Den Wert von S entnehme ich einer früheren Beobachtung von v. Ettingshausen[2]), nach der für $\mathfrak{H} = 9500$ bei einer 2,2 cm breiten Platte eine transversale Temperaturdifferenz von $^1/_8{}^0$ beobachtet wurde, während die longitudinale Temperaturdifferenz der (wahrscheinlich) 4,8 cm langen Platte etwa 80° betrug. Es ist also bei $\partial T / \partial x = 16{,}7$ und $\mathfrak{H} = 9500$:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = -0{,}0568.^{3)}$$

Daraus ergiebt sich nach (33):

$$S = -3{,}6 \,.\, 10^{-7}.$$

Schliesslich entnehme ich die Grösse W, welche die Abweichung des Wismuts vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz ergiebt, einer Beobachtung von Jaeger und Diesselhorst[4]), derzufolge bei 18° C. ist $k/\sigma \,.\, 10^{10} = 1{,}068$ (vgl. I, p. 578). Daher folgt aus (38):

$$W = 0{,}505.$$

Die Benutzung dieses Zahlwertes für W bewirkt eventuell eine erhebliche Unsicherheit in den Resultaten, da bisher nicht bekannt ist, ob in verschiedenen Wismutproben W stark variirt, oder nicht. Ich will hier die Berechnung aber angeben, um die zu erwartenden Grössenordnungen für η, x_1, x_2, y_1, y_2 mitzuteilen, und um zu zeigen, dass man nach der hier dargelegten Theorie zu keinen Unmöglichkeiten, d. h. Widersprüchen kommt.

---

1) Graphisch interpolirt für $\mathfrak{H} = 2800$.

2) A. v. Ettingshausen, Wied. Ann. **33**. p. 136. 1888. Ich vermute, dass diese Beobachtungen sich auf dieselbe Wismutplatte beziehen, wie die später gemeinsam mit Nernst ausgeführten Beobachtungen, aus denen die Werte P, Q, R entnommen sind.

3) Das Vorzeichen ergiebt sich nach der von v. Ettingshausen l. c. p. 136 gegebenen Regel.

4) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **38**. 1899.

Die quadratische Gleichung (48) ergiebt für η die beiden ırzeln

$$\eta = 0{,}0234, \quad \eta = 0{,}960.$$

Da beide kleiner als 1 sind, und da auch für beide ırzeln y_1 und y_2 positiv ausfällt, so giebt es also thatsäch- ı zwei verschiedene Lösungssysteme für die benutzten ərte P, Q, R, S, W. Da aber das der zweiten Wurzel = 0,960 entsprechende Lösungssystem eine sehr grosse posi- e Thomsonwärme nach (51) ergiebt, während bei reinem ismut die Thomsonwärme negativ ist, so ist die Lösung = 0,0234 zu benutzen.

Den wesentlichen Anteil an der Leitfähigkeit des Wismuts ıitzen also die negativ geladenen Elektronen.

Mit $\eta = 0{,}0234$ berechnet sich nun nach (49):

$$x_1 = +\,3{,}30\,.\,10^{-2}, \qquad x_2 = +\,0{,}521\,.\,10^{-2},$$
$$y_1 = +\,2{,}54\,.\,10^{4}, \qquad y_2 = +\,153\,.\,10^{4}.$$

.ückwärts berechnet sich mit diesen Constanten

$$P = +\,0{,}571\,.\,10^{-4}, \quad Q = -\,0{,}209, \quad R = -\,9{,}15,$$
$$S = -\,0{,}367\,.\,10^{-6}, \quad W = +\,0{,}51.)$$

Nach (51) wird die Thomsonwärme

$$q = -\,p\,.\,i\,d\,T\,.\,0{,}66\,.\,10^{-2}.$$

Falls die Stromstärke $i_m = 1$ nach elektromagnetischem ıasse fliesst, d. h. falls $i = 3\,.\,10^{10}$ ist, und $d\,T = 1$ ist, so rd daher mit Benutzung von (28):

$$q = -\,1{,}66\,.\,3\,.\,0{,}66\,.\,10^{4} = -\,3{,}29\,.\,10^{4}\ \text{Erg},$$

.er

$$q = -\,7{,}85\,.\,10^{-4}\ \text{g-Cal.},$$

ihrend beobachtet ist[1])

$$q = -\,0{,}1\,.\,10^{-4}\ \text{g-Cal.}$$

Die berechnete Thomsonwärme ist also dem absoluten erte nach viel zu gross, nämlich im Verhältnis 78,5 : 1. Es

1) Entnommen E. Riecke, Experimentalphysik 2. p. 325.

ist aber zu berücksichtigen, dass 1. die Formel (51) nicht streng ist (vgl. oben p. 382) und 2. dass durch geringe Verkleinerung des Beobachtungsresultates für Q (thermomagnetischer elektrischer Effect) sofort ein viel kleinerer Wert für die Thomsonwärme berechnet wird. Nimmt man z. B. für Q den Wert $Q = -0,132$, wie er bei einer früheren Beobachtung (andere Wismutplatte) von Nernst[1]) gefunden wurde, während man an den Werten für P, R, S, W, σ festhält, so würde folgen:

$$\eta = 0,049, \quad x_1 = 3,36 \,.\, 10^{-2}, \quad x_2 = -1,55 \,.\, 10^{-2},$$
$$y_1 = 2,65 \,.\, 10^4, \quad y_2 = 73,6 \,.\, 10^4,$$
$$q\,(\text{für } i_m = 1) = +16,7 \,.\, 10^{-4} \text{ g-Cal.}$$

q variirt also sehr stark je nach der Annahme von Q, und für einen zwischen $-0,21$ und $-0,13$ liegenden Wert von Q würde sich die Thomsonwärme berechnen lassen zu einem der Beobachtung entsprechenden negativen Werte. Das starke Schwanken des berechneten Thomsoneffectes je nach der Annahme über die beobachteten Grössen P, Q, R, S, W, σ erklärt sich dadurch, dass die einzelnen Glieder der Klammer der rechten Seite von (51) verschiedene Vorzeichen haben. Das erste Glied ist für Wismut jedenfalls positiv, das letzte jedenfalls negativ, das mittlere Glied, welches x_2 enthält, fällt aber je nach der Wahl der Beobachtungsresultate positiv oder negativ aus und kann dadurch das Vorzeichen von q direct beeinflussen. Die einzelnen Terme der Klammer in (51) sind von der Grössenordnung 10^{-2}, wenn diese eine algebraische Summe der Grösse $0,84 \,.\, 10^{-4}$ ergeben sollen, wie es der Beobachtung über q entsprechen würde, so müssen sich also die einzelnen Terme in (51) nahezu aufheben. Hierdurch erklärt es sich vielleicht auch, dass der Thomsoneffect durch die Reinheit und den Zustand des Metalles ausserordentlich stark beeinflusst zu werden scheint (wie schon das Schwanken der Zahlen verschiedener Beobachter beweist); der Wert von x_1 und x_2 kann nämlich dadurch jedenfalls stark beeinflusst werden, wie schon die Verschiedenheit des Halleffectes in verschiedenen Wismutsorten beweist, und folglich wird auch q stark schwanken, eventuell sogar im Vorzeichen.

1) W. Nernst, Wied. Ann. 31. p. 775. 1887.

Bei den angestellten Berechnungen ist aber auch der Wert von S sehr unsicher. Nimmt man ihn, wie es Everdingen (l. c.) gethan hat[1]), zu $S = -0{,}6 \cdot 10^{-6}$ an, anstatt zu $S = -0{,}367 \cdot 10^{-6}$ und legt man sonst die v. Ettingshausen-Nernst'schen Zahlen $P = +0{,}574 \cdot 10^{-4}$, $Q = -0{,}216$, $R = -9{,}3$, $\sigma_m = 4{,}8 \cdot 10^{-6}$, $W = 0{,}505$ zu Grunde, so ergeben sich folgende beide Lösungssysteme:

$$\text{I.}\quad \eta = 0{,}023\,,$$

$$x_1 = +3{,}29 \cdot 10^{-2}, \quad x_2 = +0{,}725 \cdot 10^{-2},$$

$$y_1 = +1{,}83 \cdot 10^4, \quad y_2 = +156 \cdot 10^4,$$

$$\text{oder II.}\quad \eta = 0{,}933\,,$$

$$x_1 = +4{,}50 \cdot 10^{-2}, \quad x_2 = -3{,}09 \cdot 10^{-2},$$

$$y_1 = +51{,}2 \cdot 10^4, \quad y_2 = +5{,}61 \cdot 10^4.$$

Ersteres Lösungssystem ergiebt eine negative Thomsonwärme von zu grossem absolutem Werte, nämlich es ist für I:

$$x_1 \frac{\sigma_1}{\sigma} - x_2 \frac{\sigma_2}{\sigma} + \frac{3}{4\,T} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma} = -0{,}88 \cdot 10^{-2},$$

während es nach dem auf p. 385 angeführten beobachteten Werte des Thomsoneffectes sein sollte $-0{,}84 \cdot 10^{-4}$. Das Lösungssystem II ergiebt aber eine viel zu grosse positive Thomsonwärme. Nämlich es ist für II:

$$x_1 \frac{\sigma_1}{\sigma} - x_2 \frac{\sigma_2}{\sigma} + \frac{3}{4\,T} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma} = +4{,}63 \cdot 10^{-2}.$$

Das Lösungssystem I ist also das wahrscheinlichere. Es unterscheidet sich nicht wesentlich von dem auf p. 385 gegebenen Lösungssystem.

Wenn $S = 0$ wäre, d. h. wenn keine thermomagnetische Temperaturdifferenz bestände, so würde sich bei Annahme der oben benutzten v. Ettingshausen-Nernst'schen Resultate ergeben:

$$\eta = 0{,}0243, \quad x_1 = +3{,}33 \cdot 10^{-2}, \quad x_2 = +0{,}34 \cdot 10^{-2},$$

$$y_1 = 3{,}64 \cdot 10^4, \quad y_2 = 149 \cdot 10^4.$$

---

1) Die Bezeichnung d bei Everdingen deckt sich mit unserer Bezeichnung S.

Schliesslich hat Everdingen (l. c.) folgende Zahlen beobachtet (die Buchstaben A, B, C, D decken sich mit seiner Bezeichnung a, b, c, d):

$$A = P.\sigma_m = +1{,}05.10^{-10}, \qquad B = R.\sigma_m = -8{,}83.10^{-5},$$
$$C = -Q = 0{,}00456, \qquad D = S = -1{,}63.10^{-6},$$

woraus folgt:

$$\sigma_m = 8{,}6.10^{-6},$$
$$P = +1{,}22.10^{-5}, \qquad R = -10{,}3$$

und mit Annahme von $W = 0{,}5$:

$$\eta = 0{,}0039.$$

Dabei würde sich ein sehr grosser Wert von $x_1 + x_2$ ergeben, den ich aber für unwahrscheinlich halte aus folgendem Grunde: Wenn meine Theorie richtig ist, so muss $x_1 + x_2$ eine bei allen Metallen gleiche Function der Temperatur sein. Nun ergiebt sich nach I, p. 600 aus der Combination des Peltiereffectes, des Thomsoneffectes und des thermoelektrischen Verhaltens:

$$T(x_1 + x_2) = \varphi(T) \gtreqless 1{,}73,$$

d. h.

$$x_1 + x_2 < 0{,}6.10^{-2}.$$

Ich glaube daher, dass das Magnetfeld bei den Versuchen von Everdingen schon zu stark war (es war $\mathfrak{H} = 6100$), um die Longitudinaleffecte, welche bei Wismut besonders stark auftreten, vernachlässigen zu können.

Nach der Bedeutung von σ_1, σ_2, y_1, y_2 nach (24) würde sein:

$$e\,\mathfrak{N}_1 = \frac{\sigma_1}{y_1}, \qquad e\,\mathfrak{N}_2 = \frac{\sigma_2}{y_2}.$$

Legt man das auf p. 385 berechnete Wertsystem zu Grunde, nach welchem ist

$$y_1 = 2{,}54.10^4, \qquad y_2 = 153.10^4,$$
$$\sigma_1 = \eta.\sigma = 1{,}05.10^{14}, \qquad \sigma_2 = 42{,}1.10^{14},$$

und nimmt man den aus den J. J. Thomson'schen Versuchen[1]) folgenden Wert $e = 6.10^{-10}$ an, so würden sich die im cm^3 bei 18° C. enthaltenen Elektronenzahlen ergeben zu:

$$\mathfrak{N}_1 = 0{,}69.10^{19}, \qquad \mathfrak{N}_2 = 0{,}46.10^{19},$$

d. h. von derselben Grössenordnung, wie die im cm^3 Gas bei 1 Atm. Druck enthaltenen Molecülzahlen.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **46.** p. 528. 1898.

6. Weitere Prüfung der Theorie.

Eine Prüfung der Theorie ergiebt sich namentlich dann, nn man an verschiedenen Metallen die vier galvano- und ›rmomagnetischen Transversaleffecte[1]), die elektrische und ›rmische Leitfähigkeit bestimmt. Dann muss sich nämlich ch der Theorie (vgl. Teil I) sofort das gegenseitige elek- sche Verhalten der Metalle, d. h. der Peltiereffect und ihr ›rmoelektrisches Verhalten, quantitativ ergeben. Die Be- ıchtung des Thomsoneffectes in den Metallen ist mindestens gen des Vorzeichens wichtig, wegen der oben p. 386 be- ·ochenen Verhältnisse wird sich aber der Thomsoneffect aus ı galvano- und thermomagnetischen Effecten wegen des ›ssen Einflusses von Beobachtungsfehlern nicht gut quan- ıtiv genau berechnen lassen. Der umgekehrte Weg, aus n Thomsoneffect, den vier galvano- und thermomagnetischen ecten und der elektrischen Leitfähigkeit die thermische Leit- igkeit, d. h. auch die Abweichung vom Wiedemann-Franz'- en Gesetz (die Grösse W) zu bestimmen, würde jedenfalls zuziehen sein. Die Lösung dieses Weges ist nach den ›ichungen (37), (43) und (51) sofort ersichtlich, da dies, s q aus der Beobachtung entnommen wird, vier Glei- ıngen sind zur Berechnung der Unbekannten W, η, x_1 und x_2. ›ser Weg wurde aber hier nicht betreten, weil die Thomson- rme notwendig an demselben Wismutstück beobachtet werden sste, für welches auch die thermo- und galvanomagnetischen ecte beobachtet werden. Ausserdem kennt man nicht den ıfluss des in (51) vernachlässigten Temperaturcoefficienten

$$\frac{d}{d\,T}\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma}\right),$$

---

1) Es ist zu berücksichtigen, dass in der Theorie vorausgesetzt de, dass kein Transversalstrom der Platte entnommen wird. Die trischen Transversaleffecte müssten also entweder dadurch gemessen len, dass man durch Gegenschaltung einer elektromotorischen Kraft em durch die Hallelektroden gebildeten Drahtkreise den Transversal- n auf Null bringt, oder man muss mindestens bei der Messung dieses ısversalstromes ein Galvanometer von sehr grossem Widerstand be- en.

welcher erst durch Beobachtung der Abhängigkeit der vier galvano- bez. thermomagnetischen Transversaleffecte von der Temperatur ermittelt werden kann. Nur das eine möchte ich hier bemerken, dass man schon aus der Grössenordnung des Thomsoneffectes beim Wismut sowie aus W und den beiden thermomagnetischen Effecten Q und S auf den Wert von η annähernd schliessen kann. Es ist nämlich nach (51) und dem beobachteten Werte für den Thomsoneffect q:

$$(52)\quad \begin{cases} \dfrac{\sigma_1}{\sigma} x_1 - \dfrac{\sigma_2}{\sigma} x_2 + \dfrac{3}{4\,T} \cdot \dfrac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma} = x_1 - (x_1 + x_2) \dfrac{\sigma_2}{\sigma} \\ \qquad + \dfrac{3}{4\,T}\left(2 \dfrac{\sigma_1}{\sigma} - 1\right) = 0{,}84 \,.\, 10^{-4}. \end{cases}$$

Nun ist nach (49), da η klein ist und α und γ von etwa derselben Grösse, wie β und δ sind, annähernd

$$x_1 = - \frac{\alpha}{\gamma} = + 3{,}24 \,.\, 10^{-2},$$

wenn die auf p. 384 angegebenen Beobachtungsresultate benutzt werden. Ferner ist

$$\frac{3}{4\,T}\left(2 \frac{\sigma_1}{\sigma} - 1\right) = \frac{3}{4\,T}(2\,\eta - 1)$$

annähernd (wenn man $\eta = 0$ setzt) gleich $- 0{,}26 \,.\, 10^{-2}$. Damit nun in (52) auf der linken Seite der Gleichung überhaupt die Grössenordnung der rechten Seite, nämlich 10^{-4}, erhalten wird, muss annähernd sein:

$$(x_1 + x_2) \frac{\sigma_2}{\sigma} = x_1 - \frac{3}{4\,T} = + 3 \,.\, 10^{-2}.$$

Nun ist aber nach (37):

$$(x_1 + x_2) \cdot \frac{\sigma_1\, \sigma_2}{\sigma^2} = \frac{W}{2\,T} = 0{,}86 \,.\, 10^{-3}.$$

Daher folgt durch Division dieser beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma} = \eta = 2{,}86 \,.\, 10^{-2} = 0{,}029.$$

Aus der Grössenordnung des Thomsoneffectes folgt also annähernd dasselbe Verhältnis η der Leitfähigkeit der positiven Elektronengattung zur Gesamtleitfähigkeit, wie aus den vier beobachteten thermo- und galvanomagnetischen Transversaleffecten.

Eine Prüfung der Theorie ergiebt sich vor allem auch lurch, dass $x_1 + x_2$ bei allen Metallen derselbe Zahlwert derselben Temperatur sein müsste. Aus den hier und im Teil (p. 600) gemachten Berechnungen lässt sich hierüber hts Zuverlässiges weder im bestätigenden noch im widerrechenden Sinne sagen, da die zur Berechnung herangezogenen obachtungen sich auf ganz verschiedene Metallproben behen, und es ist bekannt, wie sehr der Thomsoneffect, der ltiereffect, das thermoelektrische Verhalten, die galvano- und ermomagnetischen Effecte und die elektrische sowie thersche Leitfähigkeit in Metallen verschiedener Herkunft und arbeitung schwanken.

v. Ettingshausen und Nernst[1]) haben die Vermutung sgesprochen, dass der Halleffect mit der thermoelektrischen ellung des Metalles in einer nahen Beziehung stehen dürfte. der That ist es auffallend, dass gerade die Metalle (Wismut d Antimon), welche die grössten Differenzen in ihren Hall'hen Rotationscoefficienten R besitzen, auch am stärksten ermoelektrisch gegeneinander wirksam sind.

In der folgenden Tabelle sind die Metalle in der Reihenlge des Coefficienten R, wie er durch v. Ettingshausen d Nernst gemessen wurde, angeführt, ferner ist R, sowie s Product $\sigma' R$ angegeben, wobei σ' die relative elektrische eitfähigkeit bei 0° C. in Bezug auf Quecksilber bedeutet ach den Tabellen von Landolt und Börnstein), sowie hliesslich die thermoelektrische Spannungsreihe nach Matiesen[2]) angegeben. Es handelt sich nur um angenäherte erte von R und σ'. Auch die Stellung der Metalle in der ermoelektrischen Reihe ist keine scharf präcisirte, da sie rch Reinheit und Bearbeitung der Metalle beeinflusst wird, er angenähert giebt die thermoelektrische Reihe ein richtiges ld, da die secundären Einflüsse den Ort eines Metalles in r thermoelektrischen Reihe nur innerhalb gewisser Grenzen ändern.

1) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Sitzungsber. d. k. Akad. Wissensch. zu Wien 94. p. 560. 1886.

2) Matthiesen, Pogg. Ann. 103. p. 412. 1858.

Reihe des Halleffectes				Thermo-elektrische Reihe
Metall	R	σ'	$R\,\sigma'$	
Wismut	−9	0,8	−7,2	Wismut
Nickel	−0,024	7,4	−0,18	Kobalt
Natrium	−0,0025	18,3	−0,043	Nickel
Palladium	−0,0012	6,9	−0,008	Palladium
Magnesium	−0,0009	23	−0,021	Natrium
Silber	−0,0008	60	−0,048	Aluminium
Gold	−0,0007	44	−0,031	Magnesium
Kupfer	−0,0005	56	−0,028	Blei
Aluminium	−0,0004	31	−0,012	Zinn
Platin	−0,0002	6,1	−0,0015	Kupfer
Zinn	−0,00004	8,5	−0,0003	Platin
Blei	+0,00009	4,9	+0,0004	Gold
Zink	+0,0004	16,5	+0,007	Silber
Cadmium	+0,0006	14	+0,008	Zink
Kobalt	+0,0046	9,7	+0,045	Cadmium
Eisen	+0,0113	8	+0,09	Eisen
Antimon	+0,192	2,0	+0,38	Antimon
Tellur	+530	0,00044	+0,23	Tellur

Die Endglieder der thermoelektrischen Reihe und der Reihe des Halleffectes, wie Wismut, Nickel, Natrium, Palladium, Magnesium, Zink, Cadmium, Eisen, Antimon, Tellur stimmen überein, eine eclatante Ausnahme dagegen bildet Kobalt, und ebenfalls ist bei den Mittelgliedern beider Reihen kein paralleler Gang zu constatiren. Auch fand Nernst[1]) an Zinn–Wismutlegirungen die thermoelektrische Stellung nicht genau dem Halleffect entsprechend, aber allerdings wiederum angenähert. Aber man kann wohl behaupten, dass, abgesehen vom Kobalt, die Stellung eines Metalles im grossen und ganzen, d. h. ob es am oberen Ende, am unteren Ende, oder in der Mitte steht, für die thermoelektrische Reihe und für die Reihe des Halleffectes dieselbe ist. Auch wenn man die Metalle nach dem Werte von $R\,\sigma'$ ordnet, so wird, abgesehen vom Palladium, die roh betrachtete Stellung des einen Metalles — ob am Ende oben, unten, oder in der Mitte — nicht geändert.

1) W. Nernst, Wied. Ann. 33. p. 484. 1888.

 stellt sich nun die hier gegebene Theorie zu dieser
den Thatsache? Nach I, p. 596, Formel (73) hängt
moelektrische Stellung zweier Metalle a und b wesent-
dem Werte ab:

$$\log \frac{\mathfrak{N}_1^a}{\mathfrak{N}_1^b} = - \log \frac{\mathfrak{N}_2^a}{\mathfrak{N}_2^b},$$

der in I, p. 599 gegebenen Tabelle der zu diesem
mus noch hinzutretende Term $\varphi\,(a\,b)$ wesentlich kleiner
das Vorzeichen der thermoelektrischen Kraft nicht
st.

ist nach (24):

$$\frac{\mathfrak{N}_1^a}{\mathfrak{N}_1^b} = \left(\frac{\sigma_1}{y_1}\right)^a : \left(\frac{\sigma_1}{y_1}\right)^b.$$

ner ist nach (24):

$$R\,\sigma = c\,\frac{y_1\,x_2 - y_2\,x_1}{x_1 + x_2}.$$

h der Theorie ist nun $x_1 + x_2$ eine universelle Function
peratur. Ob nun eine grosse negative Hallconstante,
grosses negatives Product $R\,\sigma$ durch einen grossen
Betrag von

$$y_2\,x_1 = e\,v_2 \cdot \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d\,T}$$

führt wird, oder durch einen grossen negativen Be-
$y_1\,x_2$, oder durch beides, lässt sich allgemein vom
nkt der Theorie aus nicht beantworten[1]) und da ausser-
allgemeiner Zusammenhang zwischen σ_1, σ_2, x_1, x_2
ch nicht besteht, so lässt sich also auch nach dieser

---

[1]) er verschiedene Halleffect an verschiedenen Wismutplatten wird
 wesentlich durch Verschiedenheit der Grösse

$$x_1 = \frac{d \log \mathfrak{N}_1}{d\,T}$$

ihrt. Es beobachtete nämlich v. Ettingshausen (Wied. Ann.
. 1887), dass bei zwei Wismutplatten, in welchen der Hall-
Verhältnis 1 : 1,6 stand, die galvanomagnetischen Temperatur-
n (bezogen auf gleiche Stromdichte) nur wenig verschieden waren.
mel (32) ist also zu schliessen, dass $y_1 + y_2$ in beiden Platten
elben Wert hatten.

Theorie ein directer Zusammenhang zwischen der Hallconstante R und der thermoelektrischen Stellung des Metalles nicht voraussagen. Die Prüfung der Theorie kann nur darin gefunden werden, dass man auch beim Antimon z. B. aus den galvano- und thermomagnetischen Effecten die Constanten σ_1 und y_1 berechnet, da sich dann die thermoelektrische Kraft gegen Wismut berechnen lässt.

Noch auf einen anderen merkwürdigen Umstand macht Nernst[1]) aufmerksam. Es gehen nämlich die absoluten Werte der Grössen R und Q/K, wo K das auf Grammcalorien berechnete Wärmeleitungsvermögen ist, einander annähernd parallel und sind von gleicher Grössenordnung, ein Resultat, welches um so auffallender ist, als die Vorzeichen beider Terme regellos gegenseitig wechseln. Beim Anblick der Formeln (29) und (30) der p. 380 liegt es nahe, zu vermuten, dass R und Q nur durch je einen Term des zweigliedrigen Ausdruckes wesentlich beeinflusst werden, d. h. dass von den Producten $y_1 x_2$ und $y_2 x_1$ das eine viel grösser als das andere ist. Ist z. B. $y_1 x_2 > y_2 x_1$, so wird annähernd

$$R = \frac{c}{\sigma} \frac{y_1 x_2}{x_1 + x_2}, \qquad Q = -p \frac{\sigma_2}{\sigma} y_1 x_2,$$

und da, falls die Abweichung vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz vernachlässigt wird, nach (36) und (25):

$$k = \sigma \cdot \frac{\alpha}{e} p \quad \text{und} \quad K = k : 419 . 10^{-5}$$

ist, so folgt:

$$\frac{Q}{K} = -\frac{419 . 10^5}{\alpha / e} \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma^2} \cdot y_1 x_2,$$

d. h.

$$\text{(I)} \qquad R : \frac{Q}{K} = -\frac{\alpha}{e} \cdot \frac{c}{(x_1 + x_2) . 419 . 10^5} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_2}.$$

Wenn aber $y_2 x_1 > y_1 x_2$, so folgt:

$$\text{(II)} \qquad R : \frac{Q}{K} = +\frac{\alpha}{e} \cdot \frac{c}{(x_1 + x_2) . 419 . 10^5} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_1}.$$

Wenn nun im Falle (I) die negative Elektronengattung den wesentlichen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit des

1) W. Nernst, Wied. Ann. 31. p. 775. 1887

etalles besitzt, sodass $\sigma:\sigma_2$ nahezu gleich 1 ist, im Falle (II) er die positive Elektronengattung wesentlich zur Leitfähigit beiträgt, sodass $\sigma:\sigma_1$ nahe gleich 1, so wäre thatsächlich 1 universelles Verhältnis der absoluten Werte von R und $:K$ zu erwarten, dessen Vorzeichen aber schwanken könnte.

Nach den berechneten Lösungen der Grössen x_1, x_2, y_1, y_2 i Wismut tritt nun thatsächlich der Fall (II) ein, d. h. es $y_2 x_1$ viel grösser, als $y_1 x_2$. Nämlich nach der auf p. 385 rechneten Lösung ist $y_2 x_1 = 500 . 10^2$, $y_1 x_2 = 1{,}3 . 10^2$, und atsächlich tritt auch ein positiver Wert des Verhältnisses $: Q/K$ ein, aber bei Wismut ist $\sigma:\sigma_1$ nicht annähernd gleich 1, ndern $\sigma:\sigma_1$ ist gleich $1:0{,}0234$. Dadurch wird unser Schluss if ein von der Theorie vorauszusehendes universelles Verltnis von $R:Q/K$ hinfällig. — Man könnte ja nun vermuten, iss die oben auf p. 385 berechnete zweite Lösung $\eta = 0{,}96$, e wir wegen des damit erhaltenen positiven Thomsoneffectes isgeschlossen haben, trotzdem die richtige Lösung wäre; nn dann wäre $\sigma:\sigma_1$ nahezu gleich 1. Dem widerspricht er, dass dann nach (II) der Zahlenwert der universellen unction $x_1 + x_2$ viel zu klein ausfallen würde. Setzt man imlich die linke Seite der Gleichung (II) gleich 1, was anhernd der Fall ist, und setzt man für α/e den Wert $4{,}27 . 10^{-7}$ ch (27), so würde aus (II) folgen

$$x_1 + x_2 = 3 . 10^{-4},$$

is sicherlich zu klein ist. Denn nach (37) könnte dann die weichung W vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz, welche 1 Maximum ist, falls $\sigma_1 = \sigma_2 = {}^1/_2\,\sigma$ ist, höchstens den Wert ben:

$$W = \frac{T}{2}(x_1 + x_2) = 0{,}044,$$

ährend es viel Metalle giebt, für welche W grösser ist, z. B. ei Wismut ist $W = 0{,}5$.

Die von Nernst gefundene Regel über den parallelen ang von R und $Q:K$ lässt sich also von der Theorie nicht oraussagen, man könnte nur umgekehrt daraus gewisse Schlüsse uf ein universelles Verhältnis von $\sigma:\sigma_2$, bez. $\sigma:\sigma_1$ ziehen, ie aber zunächst sehr zweifelhaft sind, solange man nicht ich bei anderen Metallen als Wismut gefunden hat, dass von

den beiden Termen $y_2 x_1$ und $y_1 x_2$ der eine viel grösser ist, als der andere.

7. Die Theorie von Moreau.

Nach der Theorie von Moreau[1]) hängt der Hall'sche Rotationscoefficient R mit dem Ettingshausen-Nernst'schen thermomagnetischen elektrischen Coefficienten Q durch die Gleichung zusammen:

$$Q = - R \varrho' \sigma_m , \tag{53}$$

wobei ϱ' zu der specifischen Wärme der Elektricität in dem betreffenden Metall proportional ist[2]) und σ_m seine elektrische Leitfähigkeit bedeutet[3]) (nach elektromagnetischem Maass).

Der Grundgedanke zur Ableitung der Relation (53) ist bei Moreau folgender: Durch ein Temperaturgefälle nach der x-Axe, welches beim thermomagnetischen Phänomen aufrecht erhalten wird, entsteht eine bestimmte elektrische Kraft X_m in der Metallplatte nach der Gleichung:

$$X_m = - \varrho' \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{54}$$

(Der Index m deutet immer das elektromagnetische Maasssystem an.) Das negative Vorzeichen muss in (54) eingeführt werden, weil die Thomsonwärme positiv gerechnet wird, wenn durch einen Strom im Sinne des Temperaturgefälles Wärmeentwickelung eintritt. Bei positivem ϱ' und negativem $\partial T / \partial x'$ (Temperaturgefälle nach der x-Axe) muss also X_m positiv sein. Andererseits treibt beim galvanomagnetischen Phänomen den Strom der Dichte j_m eine gewisse elektrische Kraft X_m nach der Gleichung:

$$j_m = \sigma_m X_m'. \tag{55}$$

---

1) G. Moreau, Compt. rend. **103**. p. 122. 1900.

2) Genauer definirt ist ϱ' aus Gleichung (54).

3) Q ist identisch mit der Moreau'schen Bezeichnung $-K$, R mit dem Moreau'schen c, unser ϱ' mit dem Moreau'schen σ, unser σ_m mit dem Moreau'schen $1/\varrho$.

Wenn nun angenommen wird, dass der elektrische Transversaleffect beim thermo- und galvanomagnetischen Phänomen der gleiche ist, wenn dieselbe elektrische Kraft besteht, d. h. falls $X_m = X_m'$ ist, so folgt die Moreau'sche Relation (53). Dann aus (21') und (54) folgt beim thermomagnetischen Effect:

$$Y_m = - Q \,.\, \mathfrak{H} \cdot \frac{X_m}{\varrho'},$$

aus (18') und (55) folgt beim galvanomagnetischen Effect:

$$Y_m' = R \,.\, \sigma_m \,.\, X_m' \mathfrak{H} \,.$$

Wenn also $Y_m = Y_m'$, falls $X_m = X_m'$ ist, so folgt die Moreau'sche Relation (53).

Es ist nun aber durchaus nicht selbstverständlich, dass im galvano- und thermomagnetischen Phänomen dieselbe elektrische Transversalkraft besteht, falls dieselbe elektrische Longitudinalkraft X herrscht. Denn die Bewegung der Elektronen ist in beiden Fällen, wo einerseits ein elektrischer Strom ohne Wärmestrom und andererseits ein Wärmestrom ohne elektrischen Strom besteht, durchaus verschieden. Nach der hier dargelegten Theorie trifft nun auch in der That die theoretische Voraussetzung von Moreau nicht zu. Man erkennt das am einfachsten, wenn man im galvano- und thermomagnetischen Phänomen Y als Function der elektrischen Kraft X ausdrückt.

Für das galvanomagnetische Phänomen liefert Gleichung (18):

$$(56) \qquad Y = \mathfrak{H} \cdot X \cdot \frac{e}{c} \, \frac{v_1 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_2}{d T} - v_2 \dfrac{d \log \mathfrak{N}_1}{d T}}{\dfrac{d \log (\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)}{d T}},$$

während für das thermomagnetische Phänomen die Gleichung (21) liefert, wenn man die im Eingang des § 3 abgeleitete Gleichung benutzt:

$$\frac{4 \alpha T}{3} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = X \frac{\sigma}{e \left(v_1 \dfrac{d \mathfrak{N}_1}{d T} - v_2 \dfrac{d \mathfrak{N}_2}{d T} \right)} :$$

$$(57) \qquad Y = - \mathfrak{H} \cdot X \cdot \frac{e}{c} \, v_1 \, v_2 \, \frac{\dfrac{d \mathfrak{N}_1}{d T} + \dfrac{d \mathfrak{N}_2}{d T}}{v_1 \dfrac{d \mathfrak{N}_1}{d T} - v_2 \dfrac{d \mathfrak{N}_2}{d T}} \,.$$

Die Moreau'sche Voraussetzung würde durch die hier gegebene Theorie bestätigt werden, falls die Factoren von I in beiden Gleichungen (56) und (57) dieselben wären. Das sind sie nun aber durchaus nicht.

Nun tritt allerdings für die Moreau'sche Theorie noch eine Complication hinzu. Moreau nimmt an, dass die Thomsonwärme lediglich infolge der durch das Temperaturgefälle bewirkten Potentialdifferenz entsteht, während nach meiner Theorie (I, p. 585) bei der Thomsonwärme noch ein Anteil hinzutritt, weil in das Volumenelement Elektronen von höherer Temperatur durch den elektrischen Strom hineintransportirt werden, während Elektronen von kälterer Temperatur fortgeführt werden. Das Verhältnis beider Anteile der Thomsonwärme ist [nach I, p. 586, Formel (44)]:

$$\tfrac{4}{3}\, T\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\frac{d\log \mathfrak{N}_1}{d\,T} - \frac{\sigma_2}{\sigma}\frac{d\log \mathfrak{N}_2}{d\,T}\right) : \frac{d}{d\,T}\left[\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma}\,T\right],$$

oder näherungsweise (vgl. oben p. 383):

$$\frac{\sigma_1}{\sigma}\,x_1 - \frac{\sigma_2}{\sigma}\,x_2 : \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma}.$$

Für Wismut ist nun aber durchaus nicht dieses Verhältnis gross gegen 1, — im Gegenteil müssen aus dem oben p. 386 angeführten Grunde nach dieser Theorie beide Anteile der Thomsonwärme von nahe derselben Grösse sein, sodass man nicht den einen Anteil gegen den anderen vernachlässigen kann.

Die numerischen Bestätigungen, welche Moreau für sein Gesetz gegeben hat, sind ja zwar zunächst überraschend. Da aber Moreau die Zahlen aus Beobachtungen entnommen hat, welche sich auf ganz verschiedene Metallproben beziehen, so ist nach meiner Meinung auf die von Moreau angegebene numerische Bestätigung seines Gesetzes vorläufig nicht sehr viel Gewicht zu legen. Denn schon allein die Thomsonwärme wird von den verschiedenen Beobachtern ganz verschieden angegeben, Moreau benutzt z. B. für Wismut eine Zahl der Thomsonwärme, welche $4^1/_2$ mal so gross ist, als die hier von

mir benutzte Zahl, welche ich dem Riecke'schen Lehrbuch entnommen habe.[1])

Ausserdem hat Moreau selbst eine Ausnahme von seinem Gesetz bei Nickel constatirt.

8. Schlussbemerkungen.

Zum Schluss möchte ich hier noch einmal hervorheben, dass es sehr wünschenswert ist, für verschiedene Metalle sowohl die vier transversalen galvano- und thermomagnetischen Effecte[2]), sowie die thermische und elektrische Leitfähigkeit und die Thomsonwärme an denselben Materialstücken zu beobachten. Man könnte dann das gegenseitige elektrische Verhalten der Metalle (Thermoelektricität, Peltiereffect, Contactpotentialdifferenz) nach den gegebenen Formeln voraussagen, und so die Theorie prüfen. Sie ist, abgesehen hinsichtlich der Longitudinaleffecte, auch hinsichtlich vieler anderen Details der Beobachtungen sicherlich erweiterungsbedürftig, vor allem wenn es sich um die exacte Abhängigkeit der Erscheinungen von der Feldstärke handelt. Wie nämlich v. Ettingshausen und Nernst[3]) gefunden haben, wechselt das Vorzeichen vom Halleffect bei Zinn–Wismutlegirungen, indem es in schwachen Magnetfeldern negativ, in starken positiv ist. Auch beim reinen Wismut nähert sich der negative Wert von R bei wachsender Feldstärke der Null. Mir scheint zur Erklärung dieser Erscheinungen berücksichtigt werden zu müssen, dass Wismut merklich stark diamagnetisch ist, und dass daher die Elektronen, anstatt in gerader Bahn nach der kinetischen Vorstellung hin und her zu fliegen, in gekrümmten Bahnen hin und her fliegen, deren Krümmung um so stärker ist, je kräftiger das Magnetfeld ist. Daher werden die Beweglichkeiten v_1 und v_2 Functionen des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ sein, und dass dann eventuell

1) Riecke benutzt relative Messungen und die absolute von Le Roux (Ann. de chim. et de phys. (4) **10.** p. 201. 1867) und H. Haga (Wied. Ann. **28.** p. 179. 1886).

2) Wobei möglichst wenig Transversalstrom der Platte zu entnehmen ist (vgl. oben p. 389).

3) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **33.** p. 478 1888.

sogar ein Vorzeichenwechsel der Hallconstante R bei wachsendem $\mathfrak{H}$ eintreten kann, ist nach den gegebenen Formeln verständlich.[1]) — Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass Wismut merklich krystallinisch ist, aber von dieser Complication kann man wohl bei gegossenen oder elektrolytisch hergestellten Platten am ehesten noch absehen.

Mir liegt aber zunächst daran, die Theorie mit den einfachsten Annahmen soweit zu führen, dass das Experiment mit Prüfungen einsetzen kann und andererseits gewisse Anregungen zum Experimentiren zu geben. So würde es z. B. nach der hier gegebenen Theorie interessant sein, schon allein die galvanomagnetischen Temperaturdifferenzen in verschiedenen Metallen miteinander zu vergleichen, da nach Formel (20) auf p. 375 diese sich wie die Summe der Beweglichkeiten beider Elektronengattungen verhalten müssen. — Ob es nötig sein wird, mehr als zwei Gattungen leitender Elektronen, z. B. in nicht reinen Metallen, anzunehmen, kann auch nur das Experiment entscheiden; jedenfalls meine ich, dass man zunächst es versuchen muss, mit Annahme nur zweier Gattungen die Thatsachen darzustellen.

Vor allem interessirt nun auch die Anwendung der Elektronentheorie auf die optischen Eigenschaften der Metalle.[2]) Wie ich schon l. c. erwähnte, kommt man nicht zur Darstellung der optischen Eigenschaften von Gold und Kupfer mit der Annahme von leitenden Elektronen allein aus. Mein Standpunkt hat sich gegenüber dem von mir in dem damaligen citirten Aufsatz eingenommenen insofern verändert, als ich jetzt meine, dass man im allgemeinen niemals die Annahme von leitenden Elektronen allein machen kann, sondern dass auch stets isolirende Elektronen zu berücksichtigen sind. Denn da nach meiner Theorie $\mathfrak{N}_1\,\mathfrak{N}_2$ eine universelle Function der Temperatur ist, so kann im allgemeinen nicht $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2$ sein. Dann muss es aber isolirende Elektronen geben, da die Summe der elektrischen Ladungen im Volumenelement verschwinden

1) Auch die complicirte Abhängigkeit des thermomagnetischen Effectes Q von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ (vgl. A. v. Everdingen, l. c. und E. Yumaguchi, Ann. d. Phys. 1. p. 214. 1900) werden so vielleicht erklärbar.

2) Vgl. P. Drude, Physik. Zeitschr. 1. p. 161. 1900.

auss. Wenn es keine isolirende Elektronen gäbe, d. h. wenn $\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2$ wäre, so müsste überdies nach Formel (22) auf p. 376 die thermomagnetische transversale Temperaturdifferenz verschwinden. Da dies im allgemeinen nicht eintritt, so sind also auch aus diesem Grunde isolirende Elektronen zur Erklärung der optischen Eigenschaften der Metalle mit zu berücksichtigen.

Der consequente Weg würde nun sein, dass man aus den elektrischen und thermischen Eigenschaften eines Metalles in und ausserhalb eines Magnetfeldes zunächst die Constanten der Leitungselektronen berechnet, um dann mit ihrer Hülfe aus den optischen Eigenschaften des Metalles die Constanten der isolirenden, d. h. an bestimmte Orte gebundene Elektronen zu berechnen. Es wird aber wegen der Schwierigkeit der Beobachtungen sehr lange dauern, bis dass dieser Weg mit Sicherheit eingeschlagen werden kann.

Gewisse Schlüsse allgemeiner Natur lassen sich aber aus den optischen Eigenschaften der Metalle vom Standpunkt der Elektronentheorie aus ziehen, ohne die Constanten der Leitungselektronen kennen zu müssen. Dies gedenke ich in einem nachfolgenden III. Teil genauer darzulegen.

Nachtrag zu dem I. Teil meiner Elektronentheorie der Metalle.

Einige Fachgenossen haben mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass die im § 3 des I. Teiles p. 573 angestellte Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Metalles auf einer Voraussetzung beruhe, welche wahrscheinlich nicht erfüllt ist, nämlich dass die Kernzahl (pro cm^3) von der Temperatur unabhängig sei. Ich möchte jetzt, da ich vermute, dass sich mancher Leser an der Voraussetzung jenes Paragraphen stösst, hervorheben, dass ich diese Voraussetzung selbst später in § 6 fallen lasse und die dort abgeleitete Formel (34) für die Wärmeleitfähigkeit immer anzunehmen ist, da ja nach meiner Theorie $\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2$ eine universelle Temperaturfunction ist, für die jedenfalls $d(\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2)/d T$ von Null verschieden ist. Dass trotzdem bei vielen Metallen das Wiedemann-Franz'sche Gesetz nahezu gilt, was ich als strenggültig nur unter der Voraus-

setzung des § 3 abgeleitet habe, liegt nach der Theorie (vgl. I, p. 583) daran, dass bei den meisten Metallen die eine Elektronengattung einen viel grösseren Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit hat, als die andere. — In welcher Weise nun aber $\mathfrak{N}_1$ oder $\mathfrak{N}_2$ mit der Temperatur variirt, kann man jedenfalls aus Analogie mit den normalen Gasen nicht berechnen, da diese Analogie hier aufhören wird, indem wir bei den Elektronen der Metalle das Dissociationsgesetz finden (vgl. I, p. 591).

(Eingegangen 9. September 1900.

Ueber die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Phosphor und Kupfer-Arsen;
von A. Rietzsch.

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Im Jahre 1860 veröffentlichten Matthiessen und Holzann[1]) eine Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit des inen Kupfers und deren Verminderung durch Metalloide. e Verfasser bringen da vor allem das merkwürdige Reltat, dass die elektrische Leitfähigkeit des reinen Kupfers rch geringe Zusätze von Phosphor und Arsen ganz beutend herabgemindert wird; sie geben, wenn man die elek-sche Leitfähigkeit des Silbers = 100 setzt, die des reinen ıpfers zu 93,08 bei 18,9° an und finden, dass dieselbe durch en Zusatz von 0,13 Proc. Phosphor bereits auf 67,67 und Zusatz von 2,5 Proc. auf 7,24 sinkt. Aehnliche Resultate geben sich für Kupfer-Arsen; die elektrische Leitfähigkeit ist r für Kupfer mit 2,8 Proc. Arsen = 13,14 und bei Zusatz ı 5,4 Proc. Arsen = 6,18.

Einige Jahre früher hatten G. Wiedemann und R. Franz[2]) ıtersuchungen über die Leitfähigkeit der Metalle für Elekcität und Wärme angestellt und hatten das Gesetz aufgellt und bestätigt, dass die Leitfähigkeit der Metalle für ärme proportional ihrer elektrischen Leitfähigkeit sei. In ner späteren Arbeit[3]) bestätigt G. Wiedemann dieses Getz für Legirungen. Neuere Untersuchungen[4]) haben nun lerdings ergeben, dass das Wiedemann-Franz'sche Gesetz

---

1) A. Matthiessen u. M. Holzmann, Pogg. Ann. **110**. p. 222. 1860.

2) G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. **89**. p. 497. 1853.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **108**. p. 393. 1859.

4) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu rlin 1899. p. 711; W. Jaeger u. H. Diesselhorst, l. c. 1899. p. 719.

nicht streng ist; immerhin ist schon die annähernde Erfüllung auffallend, wenn man bedenkt, innerhalb welch weiter Grenzen die Leitfähigkeiten variiren.

Die vorliegende Arbeit soll nun untersuchen, *ob das Wiedemann-Franz'sche Gesetz annähernd wenigstens richtig bleibt für Verbindungen von Metallen mit Metalloiden*, speciell für Kupfer-Phosphor und Kupfer-Arsen.

Das zu untersuchende Material bestand aus gegossenen Stäben und Platten und war von der Giesserei von Gebrüder Köhler in Altenburg hergestellt worden. Die Stäbe wurden abgefraist und so alle auf den Durchmesser von ca. 5 mm gebracht; etwaige Gussfehler machten sich sofort beim Fraisen durch Zerbrechen des Stabes bemerkbar. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte es sich, dass die Stäbe sonst im allgemeinen gut homogen waren. Die Platten wurden abgehobelt und die homogensten Stücke ausgesägt und zur Messung benutzt. Der Phosphor- resp. Arsen-Gehalt wurde durch das Versuchslaboratorium von Hrn. Dr. Röhrig, sowie zum Teil im ersten chemischen Laboratorium der Universität unter Leitung des Hrn. Hofrat Dr. Guthzeit von den Herren Fritz Müller und Paul Wand bestimmt; ich bin diesen Herren zu grossem Danke verpflichtet. Bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde dafür Sorge getragen, dass die Oberflächen des Kupfers und der Bronzen sämtlich die gleichen waren, was durch einen sehr dünnen, blanken Silberüberzug erreicht wurde; dieser wurde hergestellt durch ein Gemenge von Silbernitrat und weinsaurem Kali; bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde diese Versilberung wieder beseitigt.

Im Folgenden soll zunächst die Bestimmung der thermischen, sodann der elektrischen Leitfähigkeit der Bronzen beschrieben werden.

Wärmeleitfähigkeit.

I. Stabmethode.

Es wird die relative Wärmeleitfähigkeit, d. h. das Verhältnis der inneren zur äusseren Wärmeleitfähigkeit nach Fourier durch die folgenden Betrachtungen abgeleitet:

Ist in einer Metallstange vom Querschnitt $= q$ und vom Umfang $= s$ ein stationäres Temperaturgefälle vorhanden und bestimmt man die Temperaturen t_0, t_1 und t_2 irgend dreier, in gleichen Abständen $= d$ voneinander entfernter Punkte, so findet zwischen diesen Temperaturen die folgende Relation statt:

$$\frac{t_0 + t_2}{t_1} = e^{d\sqrt{\frac{\alpha . s}{\lambda . q}}} + e^{-d\sqrt{\frac{\alpha . s}{\lambda . q}}},$$

dabei ist λ die innere, α die äussere Leitfähigkeit der Stäbe.

Setzen wir in dieser Formel:

$$e^{d\sqrt{\frac{\alpha . s}{\lambda . q}}} = x \quad \text{und} \quad \frac{t_0 + t_2}{t_1} = c,$$

so ergiebt sich:

$$x = \frac{c}{2} \pm \sqrt{\frac{c^2}{4} - 1},$$

wobei das obere Zeichen nur Sinn hat, da $x > 1$ sein muss.

Setzen wir nun

$$\sqrt{\frac{\alpha . s}{\lambda . q}} = y,$$

so folgt:

$$d . y = \text{lgnat}\, x = 2{,}3026 . \log x,$$

wobei $\log x$ den Brigg'schen Logarithmus bedeuten soll. Wir erhalten also, wenn wir noch $(y/2{,}3026) = z$ setzen:

$$z = \frac{\log x}{d} = \frac{1}{2{,}3026}\sqrt{\frac{\alpha}{\lambda} . \frac{s}{q}},$$

Es ergiebt sich daher:

$$\frac{\lambda}{\alpha} = \frac{q}{s} . \frac{1}{z^2 (2{,}3026)^2}.$$

Der zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit benutzte Apparat ist derselbe, mit dem bereits Wiedemann und Franz[1]) ihre Messungen ausgeführt haben, und ist in folgender Weise gebaut:

---

1) G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. 89. p. 501. 1853.

Eine tubulirte Glasglocke, 50 cm lang, 16 cm im Durchmesser, ist auf einen 16 cm langen Cylinder = *k* von starkem Kupferblech luftdicht aufgekittet, dieser trägt an seinem der Glasglocke abgekehrten Ende einen 25 mm breiten und 12 mm dicken Ring von Messing, auf welchen eine gleichfalls 12 mm dicke Messingscheibe aufgeschliffen ist und durch mehrere Schrauben = *s s* luftdicht aufgedrückt wird. Diese Messingscheibe trägt in ihrer Mitte eine Hülse = *c* von 9 mm Lichtweite, in die der ebenso starke, 45 cm lange Kupferstab = *a*, welcher an die zu untersuchenden Stäbe angelötet wurde, genau hineinpasst. Um die Stäbe nun auch an dem Tubulus = *d d*

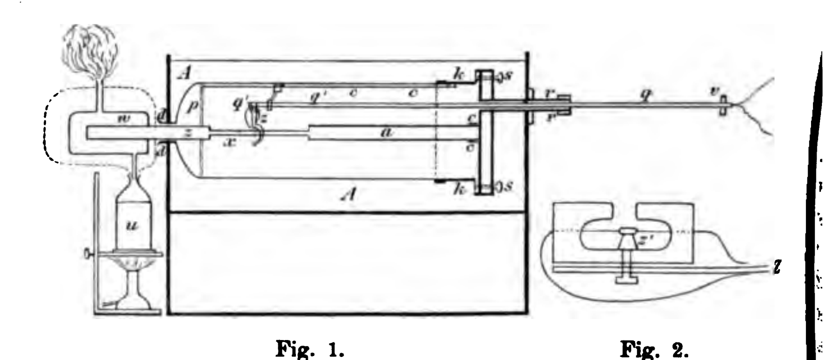


Fig. 1. Fig. 2.

des Glascylinders zu befestigen, wurde, da die zu untersuchenden Stäbe = *x* nur 13 cm lang waren, ein 9 mm dicker und 35 cm langer, reiner Kupferstab = *z* an den Bronzestab angelötet und durch einen Kork gehalten.

Um die auf diese Weise in der Axe der Glasglocke aufgespannten Stäbe zu erwärmen, wird auf dem Fortsatze von *z* ein 50 mm weiter und 8 cm langer Cylinder = *w* von Messingblech aufgeschoben, durch den beständig Wasserdampf strömt, der im Kolben = *u* entwickelt wird. Um den Erwärmungsapparat selbst vor Luftströmung zu schützen, ist der ganze Cylinder = *w*, sowie das Dampfzuleitungsrohr aus dem Kolben mit einer dicken Schicht Watte umwunden (Fig. 1).

Auf diese Weise teilt sich die Wärme des Wasserdampfes dem Kupferstab = *z* mit und durch diesen auch dem in der Glocke in *z* und *a* eingelöteten Bronzestab = *x*. Um nun die

peratur von x an verschiedenen Stellen genau bestimmen
önnen, dient die folgende Vorrichtung: Die Messingscheibe
berhalb c durchbrochen und trägt dort ein 14 cm langes
25 mm weites Messingrohr, das bei r in eine Stopfbüchse
gt. In dieser Stopfbüchse ist durch eine hölzerne Hand-
$= v$ ein 90 cm langes, in Centimeter geteiltes Messing-
$= q q'$ verschiebbar; damit es die richtige Lage bewahre,
s an seinem im Innern der Glasglocke gelegenen Ende q'
einem kleinen Ringe versehen, der sich auf der in der
glocke befestigten Schiene $= c$ fortschieben lässt; letztere
zwischen dem in der Glocke festgekitteten Messingreifen
und dem Kupfercylinder $= k$ ausgespannt. An dem Rohre
q' ist am Ende $= q'$ eine ziemlich starke Stahlfeder $= Z$
bracht, die an ihrem unteren Ende das Thermoelement
trägt. An der Feder $= Z$ ist ein 30 mm langes und
m breites Elfenbeinplättchen festgeschraubt, in das ein
m langer und 10 mm breiter Einschnitt gemacht ist, in
hem das Thermoelement ausgespannt ist; der Einschnitt
ngt sich an seiner offenen Seite bis zu einer Länge von
n, damit immer dieselbe Stelle des Thermoelementes den
berührt. Unter der Lötstelle ist ferner noch der Elfen-
zapfen $= z'$ angebracht, damit bei dem festen Andrücken
Elementes an den Stab dieses nicht zerreissen kann (Fig. 2).
Thermoelement selbst besteht aus zwei aneinander ge-
en Eisen- und Neusilberdrähten von nur 0,5 mm Dicke;
len Enden dieser beiden Drähte sind die durch $q q'$
Galvanometer führenden Kupferdrähte angelötet. Der
e bisher beschriebene Apparat liegt in einem grossen
en $= A$ von Zinkblech, der mit Wasser von constanter
peratur (15° C.) gefüllt ist. Aus diesem Kasten $= A$ ragt
der zur Erwärmung der Stäbe dienende Teil und die
büchse heraus.

Da man durch diese Methode nur das Verhältnis der
ren Wärmeleitfähigkeit $= \alpha$ zur inneren $= \lambda$ erhält, so
e dafür gesorgt, dass erstere bei den Stäben constant
, was durch die oben (p. 404) beschriebene Versilberung
cht wurde.

Nachdem ein Bronzestab auf die oben beschriebene Weise
n Apparat eingeführt und durch zweistündiges Heizen des

Erwärmungsapparates auf constante Temperatur gebracht worden war, wurde durch Umdrehen des Rohres $q\,q'$ um sich selbst das Thermoelement in Abständen von Centimeter zu Centimeter gegen den Stab gedrückt; nach kaum 6 Secunden hatte das Galvanometer eine constante Ablenkung erhalten. Nach Ablesung des Ausschlages wurde das Element wieder zurückgedreht, sodass der Rücken des Elfenbeinplättchens die Glaswand wieder berührte; durch dieses Verfahren wurde erreicht, dass die zweiten Lötstellen, d. h. die Stellen, an denen das Element an die zum Galvanometer führenden Drähte angelötet ist, eine stets constante Temperatur erhielten. Das Thermoelement wurde stets nur so fest an den Stab gedrückt, dass sich der Ausschlag nicht mehr vergrösserte, wenn es noch fester angedrückt wurde; es wurde also stets das Maximum des Ausschlages abgewartet. Jeder Stab wurde mehrere Male untersucht und aus diesen Untersuchungen das Mittel genommen; ebenso wurde das Thermoelement an jede Stelle 6—10 mal gedrückt und aus den Beobachtungen der Mittelwert genommen. Sämtliche Stäbe wurden vom kalten Ende nach dem heissen zu untersucht.

In den folgenden Tabellen sind die nach der beschriebenen Methode gewonnenen Resultate eingetragen; überall giebt die erste Columne in Centimetern die Entfernung der Stellen der Stäbe, deren Temperatur beobachtet wurde, vom kalten Ende an gerechnet. In der zweiten Columne sind die beobachteten Ausschläge, in der dritten sind die Werte für z verzeichnet, mit deren Hülfe man das Verhältnis der inneren zur äusseren Wärmeleitfähigkeit berechnet. Es sollte z constant sein, falls die Wärmeleitfähigkeiten von der Temperatur unabhängig sind.

1. Reines Kupfer (Stab Nr. 0).

Das Kupfer war gezogen und chemisch rein; es wurden zwei Stäbe (Nr. 0 und Nr. 0′) untersucht, von denen der erste (Nr. 0) einige Riefen hatte, die beim Ziehen entstanden waren. Er war nur blank polirt, nicht abgefraist und 5,495 mm dick; der zweite (Nr. 0′) war abgefraist und hatte eine sehr gute Oberfläche; sein Durchmesser betrug 5,02 mm.

Erster Kupferstab (Nr. 0). Durchmesser = 5,495 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.				Mittel aus 6 Beobachtungen.			
1.	194,0			1.	206,0		
2.	208,2		z	2.	220,0		z
3.	224,0	d = 6 cm	0,0225	3.	241,5	d = 6 cm	0,0314
4.	241,5	d = 5 cm	0,0220	4.	265,5	d = 5 cm	0,0276
5.	259,5		0,0208	5.	287,0		0,0289
6.	278,5		0,0212	6.	305,5		0,0346
7.	298,0	d = 4 cm	0,0260	7.	327,0	d = 4 cm	0,0143
8.	318,0		0,0217	8.	348,0		0,0206
9.	340,0		0,0188	9.	373,0		0,0290
10.	360,0		0,0197	10.	402,0		0,0366
11.	381,0		0,0190	11.	436,0		0,0401
12.	405,0	Mittel:	0,0213	12.	470,5	Mittel:	0,0292
13.	431,0			13.	510,5		

Zweiter Kupferstab (Nr. 0′). Durchmesser = 5,02 mm.

	Mittel aus 6 Beobachtungen			Mittel aus 6 Beobachtungen			Mittel aus 6 Beobachtungen		
1.	188,4		z	205,0		z	206,0		z
2.	204,0	d=5 cm	0,0244	225,0	d=5 cm	0,0217	229,5	d=5 cm	0,0145
3.	220,6		0,0186	250,0		0,0148	253,0		0,0207
4.	243,3	d=4 cm	0,0218	269,5	d=4 cm	0,0237	276,0	d=4 cm	0,0153
5.	264,6		0,0232	294,0		0,0219	301,0		0,0141
6.	282,5		0,0202	318,0		0,0227	324,5		0,0174
7.	301,5		0,0150	343,0		(0,0120)	348,0		0,0202
8.	328,0	Mittel:	0,0205	368,0	Mittel:	0,0210	375,0	Mittel:	0,0170
9.	351,5			397,0			402,0		
10.	374,0			424,0			425,0		
11.	399,0			451,0			452,0		
12.	419,0			471,0			487,0		

Wir erhalten hier für z zwei Werte, je nachdem wir den Mittelwert aus allen 5 Beobachtungsreihen oder nur aus den drei übereinstimmendsten nehmen und zwar wird $z = 0{,}0218$ oder $z = 0{,}0209$. Ich habe den ersten Wert der Berechnung zu Grunde gelegt, obwohl er der Mittelwert von fünf schlecht übereinstimmenden Beobachtungsreihen ist; wie sich später zeigen wird, ist der Einfluss nicht so bedeutend, ob man den

ersten oder zweiten Wert von z nimmt, als es für den ersten Anblick zu sein scheint. Die Beobachtungsreihen selbst sind an verschiedenen Tagen gemacht worden und es mag die Verschiedenheit der Reihen ihren Grund darin haben, dass der Stab nicht absolut genau in der Axe der Glasglocke war und sich beim Andrücken des Thermoelementes etwas durchbog, sodass er nicht immer von derselben Stelle des Thermoelementes berührt wurde.

II. Kupfer mit 0,34 Proc. Phosphor (Stab Nr. 1).

Durchmesser = 5,13 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.				Mittel aus 4 Beobachtungen.			
1.	98,0		z	1.	97,9		z
2.	122,0	d = 5 cm	0,0458	2.	120,0	d = 5 cm	0,0429
3.	145,9		0,0459	3.	135,6		0,0446
4.	173,4	d = 4 cm	0,0382	4.	160,7	d = 4 cm	0,0393
5.	201,5		0,0435	5.	189,6		0,0418
6.	230,5		0,0498	6.	217,4		0,0427
7.	259,5		0,0476	7.	244,1		0,0456
8.	296,6	Mittel:	0,0451	8.	273,0	Mittel:	0,0428
9.	330,1			9.	306,4		
10.	376,4			10.	347,4		
11.	428,6			11.	390,9		
12.	477,8			11.	434,1		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: z = 0,0440.

III. Kupfer mit 0,87 Proc. Phosphor (Stab Nr. 2).

Durchmesser = 5,03 mm.

Mittel aus 12 Beobachtungen.

			z
1.	60,0		
2.	87,1	d = 5 cm	0,0555
3.	114,6	d = 4 cm	0,0495
4.	141,7		0,0556
5.	170,7		0,0622
6.	201,4	Mittel:	0,0557
7.	232,0		
8.	271,0		
9.	317,5		
10.	369,1		
11.	427,7		

IV. Kupfer mit 1,79 Proc. Phosphor (Stab Nr. 3).
Durchmesser = 5,34 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.

			z
1.	54,5		
2.	89,0	d = 4 cm	0,0595
3.	121,5		0,0615
4.	156,0	d = 3 cm	0,0570
5.	193,5		0,0607
6.	238,0		0,0571
7.	282,0		0,0648
8.	332,5	Mittel:	0,0601
9.	392,0		
10.	465,5		

V. Kupfer mit 2,08 Proc. Phosphor (Stab Nr. 4).
Durchmesser = 5,37 mm.

Mittel aus 8 Beobachtungen.

		z
24,3		
42,9	d = 5 cm	0,0730
63,8		0,0731
84,8	d = 4 cm	0,0627
109,5		0,0714
133,7		0,0742
163,7		0,0770
195,0	Mittel:	0,0719
232,2		
284,5		
343,1		
407,4		

Mittel aus 8 Beobachtungen.

			z
1.	24,7		
2.	44,4	d = 4 cm	0,0723
3.	65,3		0,0736
4.	87,5	d = 3 cm	0,0727
5.	112,8		0,0696
6.	140,1		0,0745
7.	172,8		0,0764
8.	207,8	Mittel:	0,0732
9.	252,8		
10.	307,9		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: z = 0,0725.

VI. Kupfer mit 2,35 Proc. Phosphor (Stab Nr. 5).
Durchmesser = 5,38 mm.

Mittel auz 14 Beobachtungen.

			z
1.	24,0		
2.	40,4		
3.	56,4	d = 5 cm	0,0808
4.	78,5		0,0806
5.	100,5	d = 4 cm	0,0803
6.	125,5		0,0825
7.	153,4		0,0826
8.	188,5		0,0820
9.	234,5	Mittel:	0,0815
10.	286,6		
11.	343,5		
12.	411,3		

VII. Kupfer mit 5,25 Proz. Phosphor (Stab Nr. 6).

Durchmesser = 5,19 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.				Mittel aus 6 Beobachtung			
1.	9,4			1.	5,0		
2.	23,4		x	2.	15,4		
3.	35,5	$d = 5$ cm	0,1111	3.	30,0	$d = 5$ cm	0,
4.	53,4		0,1060	4.	45,0		0,
5.	71,5	$d = 4$ cm	0,1024	5.	63,0	$d = 4$ cm	0
6.	90,2		0,1103	6.	82,8		0
7.	120,9		0,1094	7.	110,2		0
8.	158,4		0,1045	8.	144,7		0
9.	202,0	Mittel:	0,1073	9.	190,8	Mittel:	0
10.	258,4			10.	249,6		
11.	339,9			11.	331,5		
12.	422,0			12.	411,6		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: $x = 0,1102$.

VIII. Kupfer mit 1,04 Proc. Arsen (Stab Nr. 1).

Durchmesser = 5,28 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.				Mittel aus 6 Beobachtun			
1.	101,9			1.	103,6		
2.	129,3		x	2.	132,1		
3.	154,9	$d = 5$ cm	0,0376	3.	157,6	$d = 5$ cm	0.
4.	182,5		0,0452	4.	184,6		0.
5.	209,8	$d = 4$ cm	0,0336	5.	212,4	$d = 4$ cm	0.
6.	240,6		0,0371	6.	240,9		0.
7.	272,0		0,0392	7.	270,8		0
8.	302,9		0,0505	8.	303,0		0
9.	337,9	Mittel:	0,0405	9.	338,9	Mittel:	0
10.	380,2			10.	380,0		
11.	425,0			11.	424,5		
12.	490,0			12.	472,5		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: $x = 0,0397$.

IX. Kupfer mit 1,80 Proc. Arsen (Stab Nr. 2′).

Durchmesser = 5,01 mm.

ttel aus 6 Beobachtungen.		
79,4		z
109,7	d = 5 cm	0,0460
136,9		0,0550
171,1	d = 4 cm	0,0423
212,4		0,0394
250,2		0,0547
278,7		0,0564
322,6	Mittel:	0,0490
378,1		
424,0		
492,6		
563,2		

Mittel aus 6 Beobachtungen.			
1.	64,0		z
2.	88,0	d = 5 cm	0,0467
3.	108,3		0,0497
4.	136,5	d = 4 cm	0,0387
5.	171,7		0,0434
6.	201,5		0,0485
7.	230,1		0,0586
8.	260,6	Mittel:	0,0468
9.	301,4		
10.	347,6		
11.	398,6		
12.	449,5		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: z = 0,0479.

X. Kupfer mit 2,66 Proc. Arsen (Stab Nr. 3′).

Durchmesser = 5,24 mm.

tel aus 6 Beobachtungen.		
54,8		z
76,5	d = 5 cm	0,0582
101,4		0,0575
127,0	d = 4 cm	0,0517
154,4		0,0562
183,4		0,0598
217,1		0,0586
253,7	Mittel:	0,0570
292,2		
340,5		
398,0		
456,2		

Mittel aus 6 Beobachtungen.			
1.	54,9		z
2.	80,5	d = 5 cm	0,0578
3.	106,6		0,0600
4.	135,0	d = 4 cm	0,0589
5.	165,2		0,0548
6.	199,4		0,0604
7.	234,0		0,0610
8.	274,4	Mittel:	0,0580
9.	317,1		
10.	370,1		
11.	435,6		
12.	502,8		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: z = 0,0575.

XI. Kupfer mit 3,00 Proc. Arsen (Stab Nr. 4').

Durchmesser = 5,18 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.				Mittel aus 6 Beobachtun			
1.	49,0		x	1.	45,9		
2.	75,0	$d = 5$ cm	0,0572	2.	70,0	$d = 5$ cm	0,
3.	100,1		0,0584	3.	93,7		0,
4.	127,6	$d = 4$ cm	0,0575	4.	119,6	$d = 4$ cm	0,(
5.	154,9		0,0569	5.	151,2		0,(
6.	189,5		0,0590	6.	186,1		0,0
7.	223,7		0,0585	7.	223,9		0,0
8.	263,4	Mittel:	0,0579	8.	263,8	Mittel:	0,0
9.	305,2			9.	304,5		
10.	357,2			10.	356,0		
11.	415,1			11.	417,6		
12.	477,4			12.	481,0		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: $x = 0,0581$.

XII. Kupfer mit 5,02 Proc. Arsen (Stab Nr. 5').

Durchmesser = 5,08 mm.

Mittel aus 6 Beobachtungen.				Mittel aus 6 Beobachtunge			
1.	8,0		x	1.	11,0		x
2.	23,0	$d = 5$ cm	0,0964	2.	26,0	$d = 5$ cm	0,0
3.	38,6		0,1011	3.	41,4		0,0
4.	55,0	$d = 4$ cm	0,0844	4.	57,4	$d = 4$ cm	0,0
5.	74,5		0,0919	5.	75,6		0,0
6.	96,0		0,1037	6.	98,1		0,(
7.	118,5		0,1044	7.	123,7		0,1
8.	149,6	Mittel:	0,0970	8.	154,1	Mittel:	0,(
9.	188,3			9.	193,5		
10.	242,0			10.	245,0		
11.	315,0			11.	313,8		
12.	393,5			12.	394,6		

Mittel aus beiden Beobachtungsreihen: $x = 0,0962$.

In der folgenden Tabelle sind die Werte von x, λ / α, und den Durchmessern in Millimetern $= D$, die die Berech für die einzelnen Stäbe ergab, eingetragen:

Stab	$\varkappa$	D	$\frac{s}{q}$	$\frac{\lambda}{\alpha}$	Procentgehalt an P oder As
Nr. 0	0,0218	5,21[1])	0,7678	304,14	0,00 Proc. P
„ 1	0,0440	5,13	0,7797	76,06	0,34
„ 2	0,0557	5,03	0,7952	48,36	0,87
„ 3	0,0601	5,34	0,7491	39,11 (31,0)	1,79
„ 4	0,0725	5,37	0,7449	26,71	2,08
„ 5	0,0815	5,38	0,7435	21,13	2,35
„ 6	0,1102	5,19	0,7707	11,96	5,25
„ 1′	0,0397	5,28	0,7576	90,85	1,04 Proc. As
„ 2′	0,0479	5,01	0,7984	65,74	1,80
„ 3′	0,0575	5,24	0,7634	43,56	2,66
„ 4′	0,0581	5,18	0,7722	43,22	3,00
„ 5′	0,0962	5,08	0,7874	16,05	5,02

Aus der Tabelle ergiebt sich ein stetiges Abnehmen der eitfähigkeiten $= \lambda$ mit wachsendem Phosphor- bez. Arsenehalt. Trägt man die Resultate graphisch ein, so zeigt der ab Nr. 3 eine Abweichung im glatten Verlauf der Curve. ıs der Curve würde sich der in Klammern beigefügte Wert geben. Ich halte diesen für den wahrscheinlicheren Wert n λ/α, während die beobachteten Störungen vielleicht durch homogenität dieses Stabes hervorgebracht sind.

Da es im Folgenden immer nur auf die Verhältnisse der ıneren Wärmeleitfähigkeiten der Stäbe ankommt, so ist es equem, alle Zahlen auf den Wert $\lambda : \alpha = 100$ zu reduciren. lan erhält dann folgende Tabelle:

Stab	$\lambda:\alpha$	Stab	$\lambda:\alpha$
Nr. 0	100	Nr. 0	100
„ 1	25	„ 1′	30
„ 2	16	„ 2′	21,6
„ 3	14 (10,2)	„ 3′	14,3
„ 4	9	„ 4′	14,2
„ 5	7	„ 5′	5,3
„ 6	4		

Die Resultate werden durch die Curven λ Figg. 5 und 6, 425 graphisch dargestellt, wobei in Fig. 5 für den Stab 3 ɜr in Klammern gesetzte Wert benutzt ist.

---

1) Hier ist der mittlere Durchmesser der beiden reinen Kupferstäbe r. 0 und Nr. 0′ genommen.

II. Plattenmethode.

Um eine gute Controle über die erlangten Resultate der Wärmeleitfähigkeit zu haben, bediente ich mich ferner der Voigt'schen Isothermenmethode[1]); zu diesem Zwecke hatte ich mir gleichzeitig mit den Stäben Platten von denselben Legirungen wie diese giessen lassen.

Die Theorie dieser Methode sagt aus, dass die Leitfähigkeiten λ_1 und λ_2 zweier Substanzen 1 und 2, die in einer Grenzlinie $= s$ zusammenstossen, sich verhalten wie die Tangenten der Winkel, welche die Isothermen in jeder der Substanzen mit der Grenzlinie $= s$ bilden.



Fig. 3.

Zweckmässig lässt man die beiden Substanzen eine rechteckige Doppelplatte zusammensetzen (Fig. 3). Ist abc eine Isotherme, wie sie z. B. als Schmelzcurve eines geeigneten Wachsüberzuges sichtbar gemacht werden kann, so ist also:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\operatorname{tg}\varphi_1}{\operatorname{tg}\varphi_2}.$$

Um das Verhältnis der Leitfähigkeiten möglichst gut bestimmen zu können, war das Seitenverhältnis der Platten ungefähr dem Wärmeleitfähigkeitsverhältnis gleich gemacht worden[2]); die einzelnen Platten wurden so zusammengestellt: reines Kupfer wurde mit der bestleitenden Phosphor- bez. Arsen-Bronze, diese mit der nächstbestleitenden etc. verbunden und das Tangentenverhältnis bestimmt. Bei dieser Methode ist als Nachteil zu bedenken, dass sich bei den Beobachtungen an der ersten Platte (Nr. 0 mit Nr. 1) gemachte Beobachtungsfehler zu denen an der zweiten Platte etc. addiren; dieser Nachteil wird aber durch das günstigere Winkelverhältnis aufgehoben, welches solche der Reihe nach zusammengesetzte Platten bieten. Verbunden wurden die Platten durch ein möglichst feines Zinnlot und dann gut polirt; war dieses Lot nicht fein genug, was sich sofort dadurch bemerkbar

1) W. Voigt, Wied. Ann. **60**. p. 350ff. 1897.
2) W. Voigt, Wied. Ann. **64**. p. 97. 1898.

chte, dass die Isothermen von zwei Punkten der Diagonale gingen, so wurde es erneuert.

Eine so hergestellte Doppelplatte wurde nun mit einem chen Gemisch von absolutem Alkohol und Elaïdinsäure n besten war: 5 ccm abs. Alkohol und 0,35 g Elaïdinsäure) rk mit einem Pinsel befeuchtet und dann stark, aber möghst gleichmässig angeblasen, sodass der Alkohol schnell dunstete und sich möglichst kleine Elaïdinsäurekrystalle den konnten; während dieses Verfahrens lag die Platte auf em mit Papier belegten Holzblock; an den Stellen, wo die tte nicht auf dem Papier lag, bildeten sich helle Flecke s und der Ueberzug musste erneuert werden. Diese Platte rde nun mit der kurzen Seite des besser leitenden Materiales einen auf ca. 100° C. erhitzten, ebenfalls gut polirten pferblock angelegt und wenn die Elaïdinsäure bis zu einem timmten Punkte der Diagonale abgeschmolzen war, auf er dicken, ebenen Eisenplatte schnell abgekühlt. Durch ses Verfahren wurden Isothermen auf die Platte aufeichnet, die an Schärfe nichts zu wünschen übrig liessen l deren Knickungswinkel zur Diagonale sehr genau bestimmt rden konnten. Eine Platte mit solchem Isothermenpaar ; zu beiden Seiten desselben völlig verschiedenes Aussehen: reit die Wärme in ihr sich fortgepflanzt hat, ist die Elaïdinire scheinbar beinahe gänzlich verschwunden, man sieht eine nke Metallfläche; wo die Wärme keinen Einfluss hatte, ist Platte weiss und hat das Aussehen, als wäre sie bereift.

Bei den folgenden Beobachtungen sind die Winkel φ_1 und auf jeder Platte an drei verschiedenen Stellen, in der Mitte l je einer gleich weit rechts und links davon, je 12 mal nessen worden, so dass also das Tangentenverhältnis aus sen 36 beobachteten Isothermen mit hinreichender Sichert angegeben werden kann. Bemerken will ich hier noch, s die endgültige Feststellung der Isothermen und der Diaale stets einer je zehnmaligen Einstellung des Fadenuzes bedurfte.

Zur Beobachtung selbst ward der drehbare Tisch eines arisationsapparates benutzt, dessen Nicols entfernt waren l bei dem das Mikroskop durch ein Fernrohr ersetzt war, ches eine ungefähr vierfache Vergrösserung gewährte.

Es wurden folgende Platten benutzt:

Reines Kupfer (gegossen)			. . . . .	Platte Nr. 0
Kupfer mit	0,30	Proc. Phosphor	. . .	„ „ 1
„ „	0,76	„ „	. . .	„ „ 2
„ „	1,19	„ „	. . .	„ „ 3
„ „	1,56	„ „	. . .	„ „ 4
„ „	1,73	„ „	. . .	„ „ 5
„ „	3,15	„ „	. . .	„ „ 6
Kupfer mit	1,99	Proc. Arsen	. . . .	Platte Nr. 1′
„ „	2,78	„ „	. . . . .	„ „ 2′
„ „	4,83	„ „	. . . . .	„ „ 3′

Es ergaben sich folgende Resultate:

Phosphor—Kupfer.

1. Platte Nr. 0 mit Nr. 1 combinirt:

	links	Mitte	rechts	Mittel
$\frac{\operatorname{tg}\varphi_0}{\operatorname{tg}\varphi_1} = \frac{\lambda_0}{\lambda_1} =$	2,36	1,96	1,78	2,03

Dieselbe Platte von neuem gelötet, um zu sehen, was das Lot ausmacht:

	links	Mitte	rechts	Mittel
$\frac{\operatorname{tg}\varphi_0}{\operatorname{tg}\varphi_1} = \frac{\lambda_0}{\lambda_1} =$	2,16	1,97	1,79	1,97

Für dieselbe Platte ergab sich als Mittelwert von 12 Beobachtungen, die an beliebigen Stellen gemacht worden waren

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_1} = \frac{\operatorname{tg}\varphi_0}{\operatorname{tg}\varphi_1} = 2{,}01.$$

2. Platte Nr. 1 mit Platte Nr. 2:

	links	Mitte	rechts	Mittel
$\frac{\operatorname{tg}\varphi_1}{\operatorname{tg}\varphi_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} =$	2,03	2,08	2,02	2,04

3. Platte Nr. 2 mit Platte Nr. 3:

$\frac{\operatorname{tg}\varphi_2}{\operatorname{tg}\varphi_3} = \frac{\lambda_2}{\lambda_3} =$	1,51	1,36	1,36	1,41

4. Platte Nr. 3 mit Platte Nr. 4:

$\frac{\operatorname{tg}\varphi_3}{\operatorname{tg}\varphi_4} = \frac{\lambda_3}{\lambda_4} =$	1,27	1,26	1,36	1,30

5. Platte Nr. 4 mit Platte Nr. 5:

	links	Mitte	rechts	Mittel
$\frac{tg\,\varphi_4}{tg\,\varphi_5} = \frac{\lambda_4}{\lambda_5} =$	1,22	1,18	1,26	1,22

6. Platte Nr. 5 mit Platte Nr. 6:

$\frac{tg\,\varphi_5}{tg\,\varphi_6} = \frac{\lambda_5}{\lambda_6} =$	1,82	1,82	$1,82_5$	1,82

Arsen—Kupfer.

7. Platte Nr. 0 mit Platte Nr. 1':

	links	Mitte	rechts	Mittel
$\frac{tg\,\varphi_0}{tg\,\varphi_1'} = \frac{\lambda_0}{\lambda_1'} =$	3,07	2,48	3,22	2,92

8. Platte Nr. 1' mit Platte Nr. 2':

$\frac{tg\,\varphi_1'}{tg\,\varphi_2'} = \frac{\lambda_1'}{\lambda_2'} =$	1,44	1,40	1,43	1,42

9. Platte Nr. 2' mit Platte Nr. 3':

$\frac{tg\,\varphi_2'}{tg\,\varphi_3'} = \frac{\lambda_2'}{\lambda_3'} =$	2,51	2,39	2,46	2,45

Setzt man nun die Leitfähigkeit des reinen Kupfers
ich 100, so ergeben sich aus obigen Resultaten folgende
itfähigkeiten der Legirungen:

osphor – Kupfer:	λ	Arsen – Kupfer:	λ
Platte Nr. 0 . . .	100	Platte Nr. 0 . . .	100
„ „ 1 . . .	49,8	„ „ 1' . . .	34,3
„ „ 2 . . .	24,4	„ „ 2' . . .	24,1
„ „ 3 . . .	17,3	„ „ 3' . . .	9,8
„ „ 4 . . .	13,3		
„ „ 5 . . .	10,9		
„ „ 6 . . .	6,0		

Die Resultate sind graphisch dargestellt in den Curven λ
' Figg. 7 und 8, p. 425. Dass diese Curven nicht mit den
gen Curven λ auf Figg. 5 und 6 zusammenfallen, hat wahr-
einlich darin seinen Grund, dass der Kupferstab gezogen,

während die reine Kupferplatte gegossen war; ferner wird auch die verschiedene Bearbeitung der Stäbe und Platten, erstere waren abgefraist, letztere abgehobelt, nicht ohne Einfluss auf das Resultat gewesen sein.

Zur Controle wurde noch combinirt:

10. Platte Nr. 0 mit Platte Nr. 3'. Es ergab sich hier:

	links	Mitte	rechts	Mittel
$\frac{\mathrm{tg}\,\varphi_0}{\mathrm{tg}\,\varphi_3'} = \frac{\lambda_0}{\lambda_3'} =$	8,86	7,89	9,11	8,62

Dass dieser Wert so schlecht mit dem durch die aufeinander folgenden Beobachtungen (Nr. 0 mit Nr. 1'), (Nr. 1' mit Nr. 2'), (Nr. 2' mit Nr. 3') gefundenen Wert 10,17 übereinstimmt, wird wohl ohne Zweifel nur von dem ungünstigen Winkelverhältnis

$$\varphi_0 = 67^0 \text{ bis } 73^0, \qquad \varphi_3' = 14^0 \text{ bis } 18^0$$

herrühren.

Es ist zu bemerken, dass die Resultate für die Wärmeleitfähigkeit der Arsenplatten ziemlich unsicher sind und wesentlich ungenauer als die Resultate, welche an den Stäben und den Phosphorplatten gewonnen wurden, weil schon der Sprung in der Wärmeleitfähigkeit des reinen Kupfers und der Platte Nr. 1' zu gross war. Leider war eine Platte, die einen geringeren Procentgehalt an Arsen hatte, als die Platte Nr. 1', zu diesen Messungen gänzlich untauglich, da sie zu grosse Gussblasen hatte.

Elektrische Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Stäbe und Platten bediente ich mich einer Nullmethode. Die Spulen eines Thomson'schen Galvanometers sind gegeneinander geschaltet und liegen im Nebenschluss; die eine Spule ist stets mit dem reinen Kupferstab (Platte), die andere mit der zu untersuchenden Bronze verbunden. Der Nebenschluss wurde für jeden Stab durch eine Ebonitklemme von geeigneter Form bewirkt.

Der Kupferstab (Platte) und der zu untersuchende Bronze-
b (Platte) lagen im Hauptschluss, sie waren durch einen
enso starken Draht, als der Zuleitungsdraht war, verbunden.
st hatte ich beide Stäbe direct aneinander gelötet, das gab
er starke Störungen, da sich die Lötstellen, an denen die
leitungsdrähte einmündeten und die eine Verbindungslöt-
lle der Stäbe durch den elektrischen Strom ungleich er-
rmten und abkühlten, was thermoelektrische Strömungen
r Folge hatte; diese wurden durch den dünnen Verbindungs-
aht vermieden, da jetzt vier gleiche Lötstellen vorhanden
ren. Durch den Hauptstromkreis wurde ein Strom von
Amp. geschickt, der einer Accumulatorenbatterie entnommen,
o fast constant war. In dem Nebenschlusskreise, der von
r zu untersuchenden Bronze ausging, war ein Stöpselrheostat
geschaltet; der ganze Aufbau
r demnach der nachstehende
gl. Fig. 4).

Beobachtet (bez. interpolirt)
rde der Widerstand w_0, wel-
er im Rheostaten R die Null-
e des Galvanometers G her-
führte.

Während die Klemme, in der
reine Kupferstab (Platte) lag,
mer in derselben Lage liegen
eb, wurde die, in der der
onzestab (Platte) befestigt war,
ch jeder Untersuchung ver-
oben und der Widerstand von neuem gemessen; es wurden
se mehrfachen Untersuchungen gemacht, um die Homo-
nität der Stäbe (Platten) zu controliren. Im ganzen wurde
Nullwiderstand $= w_0$ für jeden Bronzestab 4 mal, für jede
onzeplatte, da sie kürzer als die Stäbe waren, 3 mal gemessen
l aus diesen Messungen das Mittel gezogen.

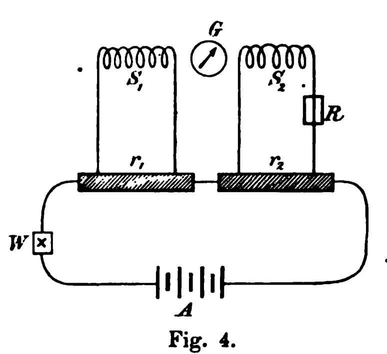


Fig. 4.

G = Galvanometer. S_1 und S_2 = dessen Spulen. R = Rheostat. r_1 = Kupferstab. r_2 = Bronzestab. W = Stromwender. A = Accumulatorenbatterie.

In der beistehenden Tabelle sind die Nullwiderstände $= w_0$,
che erhalten wurden, falls der Strom an verschiedenen
llen des Stabes (Platte) abgezweigt wurde, und die Quer-
nitte $= q$ der Stäbe und Platten verzeichnet.

A. Stäbe.

Nr.	q	w_0				Mittel
0	0,198 qcm	—	—	—	—	—
1	0,207 „	3,65 Ω	3,62 Ω	3,59 Ω	3,55 Ω	3,60 Ω
2	0,199 „	9,03	9,08	9,31	9,75	9,29
3	0,224 „	14,16	14,29	14,32	—	14,26
5	0,227 „	18,92	18,88	18,87	18,75	18,86
6	0,212 „	39,30	39,15	39,37	39,17	39,25
1′	0,219 „	3,28	3,36	3,31	3,26	3,30
2′	0,197 „	7,06	7,18	7,35	7,44	7,25
3′	0,216 „	9,92	9,82	9,86	9,91	9,88
4′	0,211 „	12,25	12,23	12,13	12,23	12,21
5′	0,203 „	35,20	34,47	34,21	34,00	34,47

B. Platten.

Nr.	q	w_0			Mittel
0	0,0413 qcm	—	—	—	—
1	0,0453 „	1,22 Ω	1,19 Ω	1,20 Ω	1,21 Ω
2	0,0520 „	3,97	3,85	3,80	3,87
3	0,0514 „	6,58	6,49	6,45	6,51
4	0,0500 „	8,63	8,69	8,68	8,67
5	0,0550 „	8,19	8,24	8,13	8,19
6	0,0430 „	23,67	24,74	25,08	24,49
1′	0,0465 „	—	2,99	2,97	2,98
3′	0,0441 „	20,74	20,70	20,43	20,62

Bemerken will ich hier noch, dass bei der Stromzuführung durch die Platten die Platinspitzen, welche zum Nebenschluss führten, mindestens 1 cm vom Zuleitungsdraht entfernt aufgesetzt wurden, nachdem ich mich vorher mit Hülfe einer kleinen Klemme mit nur 2 cm Spitzenabstand überzeugt hatte, dass es in dem Bereiche, je 1 cm rechts und links vom Ende der Platte entfernt, gleichgültig war, wo die Platinspitzen aufgesetzt wurden; selbstverständlich wurde der Platinspitzenabstand möglichst parallel der Längsaxe der Platte gemacht.

Nachdem nun alle diese Widerstände bestimmt waren, bedurfte es noch mehrerer anderer Bestimmungen, deren Resultate mit in Rechnung zu ziehen sind; es mussten noch die Widerstände der Galvanometerspulen, der Zuleitungsdrähte und noch eine Galvanometer-Constante bestimmt werden, die sich aus der Ungleichheit der beiden Spulen ergab.

Was die Bestimmung des Gesamtwiderstandes des Galvano-
eters, sowie der einzelnen Spulen betraf, so musste ich mich
r Wheatstone'schen Brücke bedienen; als Untersuchungs-
lvanometer benutzte ich ein G. Wiedemann'sches. Es
gab sich:

Gesamtwiderstand = 5,890 Ω
Widerstand der rechten Spule = 3,000 „
Widerstand der linken Spule = 2,895 „

abei ist noch zu bemerken, dass die rechte Spule stets mit
m reinen Kupfer-, die linke mit dem Bronze-Stab (Platte)
rbunden war.

Der Widerstand der Zuleitungsdrähte und der Klemmen
rde auch mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke ge-
essen; die Galvanometerspulen wurden dabei hinter einander
schaltet. Es ergab sich für die Zuleitungsdrähte und Klemme
r rechten Spule ein Widerstand von 0,1081 Ohm, für die
r linken ein solcher von 0,1191 Ohm. Wir haben demnach
sämtlichen Rechnungen, wo der Widerstand der Spulen
rkommt, zu diesen den Widerstand der Leitung addirt und
halten:

für die rechte Spule = g_1 den Widerstand = w_1 = 3,108 Ω
für die linke Spule = g_2 den Widerstand = w_2 = 3,014 Ω.

Wenn die beiden Spulen von demselben Strom durch-
ssen wurden, so ergab sich nicht derselbe Ausschlag. Durch
sondere Versuche wurde festgestellt, dass die Spule 2 im
rhältnis $k:1$ stärker wirkte, als die Spule 1. Es wurde
funden $k = 1,18$ für Stäbe; bei der Untersuchung der Platten
sste diese Constante, da das Galvanometer anders aufgestellt
rden war, nochmals bestimmt werden, es ergab sich $k = 1,21$.

Für den Ausschlag Null muss also sein:

$$i_1 = k \cdot i_2,$$

ls i_1 und i_2 die Ströme in den Spulen 1 und 2 sind.

Nennt man die zu messenden Widerstände (vgl. Fig. 4)
und r_2, so ergiebt eine einfache Rechnung, da die r_1 und r_2
gen die w_1 und w_2 zu vernachlässigen waren[1])

$$\frac{r_1}{r_2} = k \cdot \frac{w_1}{w_2 + w_0}.$$

1) Beim reinen Kupferstab war der Widerstand = 0,000073 Ω, bei
reinen Kupferplatte war er = 0,00027 Ω.

Nennt man nun die Leitfähigkeiten des rechten Stabes (Platte) $= \sigma_0$, die des linken $= \sigma$, ferner l_1 und l_2 die Distanzen der Abzweigstellen in beiden Stäben (Platten) [$l_1 = 9{,}96$ cm, $l_2 = 6{,}95$ cm für die Stäbe, $l_1 = 7{,}75$ cm, $l_2 = 5{,}20$ cm für die Platten], so folgt:

$$r_1 = \frac{l_1}{q_1 \cdot \sigma_0}, \quad r_2 = \frac{l_2}{q_2 \cdot \sigma}, \quad \text{d. h.} \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = k \cdot \frac{q_1}{q_2} \cdot \frac{l_2}{l_1} \cdot \frac{w_1}{w_2 + w_0}.$$

Nach dieser Formel berechnet, wurden die folgenden Werte erhalten:

A. Stäbe.

1. Phosphor—Kupfer.

Nr.		σ/σ_0
Nr. 1	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	= 0,3665
„ 2	„	= 0,2055
„ 3	„	= 0,1299
„ 5	„	= 0,1011
„ 6	„	= 0,0562

Anmerkung. Der Stab Nr. 4 war bei einer Wärmeleitfähigkeitsuntersuchung zerbrochen.

2. Arsen—Kupfer.

Nr.		σ/σ_0
Nr. 1′	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	= 0,3622
„ 2′	„	= 0,2482
„ 3′	„	= 0,1807
„ 4′	„	= 0,1566
„ 5′	„	= 0,0661

B. Platten.

1. Phosphor—Kupfer.

Nr.		σ/σ_0
Nr. 1′	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	= 0,5451
„ 2′	„	= 0,2910
„ 3′	„	= 0,2130
„ 4	„	= 0,1785
„ 5	„	= 0,1692
„ 6	„	= 0,0881

2. Arsen—Kupfer.

Nr.		σ/σ_0
Nr. 1′	$\frac{\sigma}{\sigma_0}$	= 0,3738
„ 3′	„	= 0,09998

Anmerkung. Es konnten n die beiden Platten 1′ und 3′ a elektrische Leitfähigkeit unte sucht werden, da die übrigen : grosse Gussblasen hatten.

Setzen wir die elektrische Leitfähigkeit des reinen Kupfe = 100, so folgt:

A. Stäbe.

1. Phosphor—Kupfer.

Nr.	
Nr. 0	100
„ 1	36,7
„ 2	20,6
„ 3	13,0
„ 5	10,1
„ 6	5,6

2. Arsen—Kupfer.

Nr.	
Nr. 0	100
„ 1′	36,2
„ 2′	24,8
„ 3′	18,1
„ 4′	15,7
„ 5′	6,6

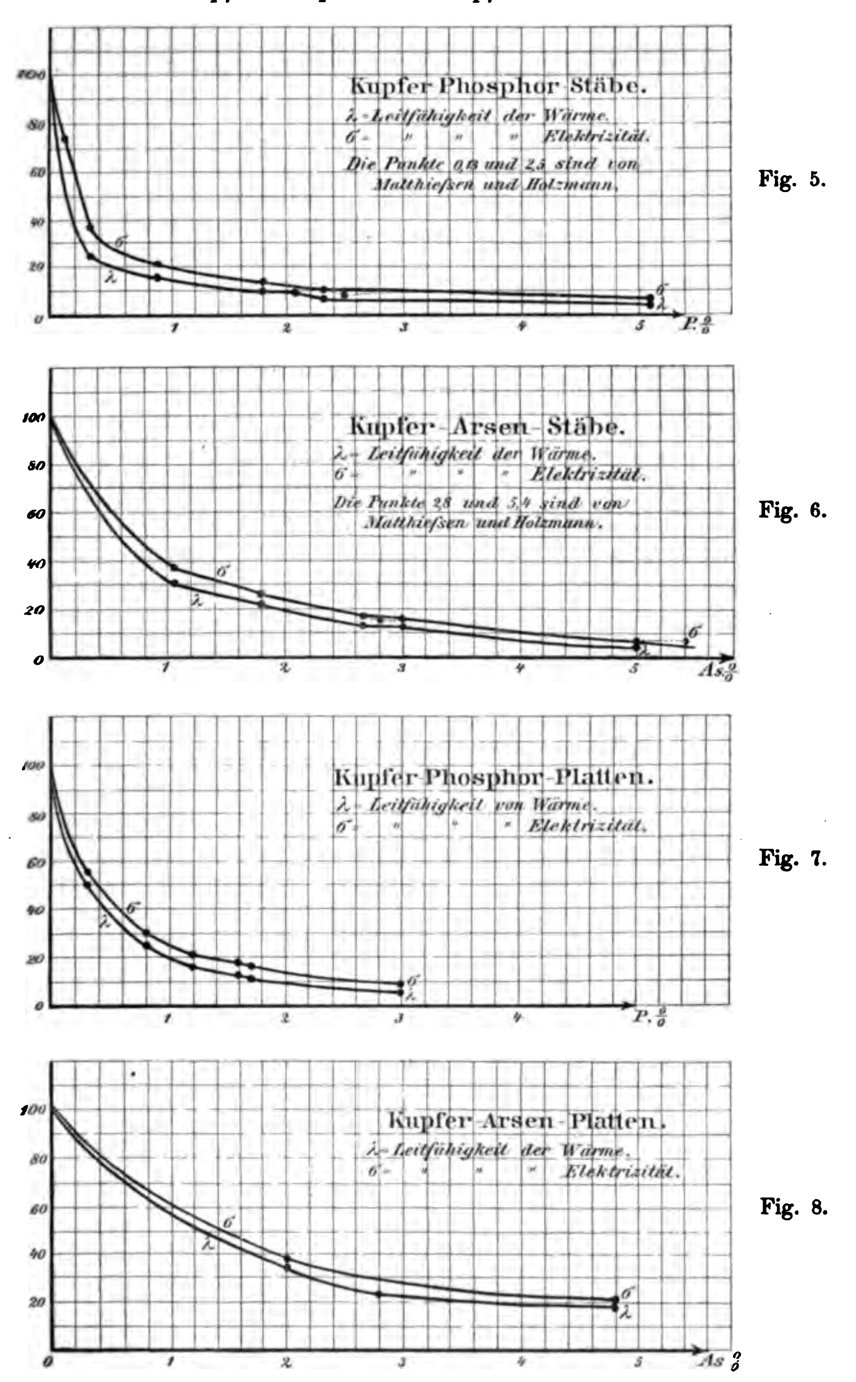


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

B. Platten.

1. Phosphor — Kupfer.

Nr. 0	100
„ 1	54,5
„ 2	29,1
„ 3	21,3
„ 4	17,9
„ 5	16,9
„ 6	8,8

2. Arsen — Kupfer.

Nr. 0	100
„ 1′	37,4
„ 3′	10,0

Anmerkung. In den Figg. 8 bis 11 sind diese Resultate durch die Curven = σ graphisch dargestellt.

Vergleichen wir nun diese Resultate mit den von Matthiessen[1]) gefundenen, so sehen wir aus der Curve, dass sie mit diesen gut übereinstimmen.

In der folgenden Tabelle sind nun sämtliche Resultate für Wärme- und Elektricitäts-Leitfähigkeit zusammengestellt; sowohl bei den Stäben als auch bei den Platten ist die elektrische Leitfähigkeit = σ und die Wärmeleitfähigkeit = λ des reinen Kupfers = 100 angenommen. Zum Vergleich sind die Zahlen von Matthiessen und Holzmann[1]), in nachstehender Tabelle mit Sternchen bezeichnet, mit eingetragen, nachdem sie auf reines Kupfer = 100 umgerechnet worden sind.

A. Stäbe.

	Procentgehalt	λ		σ
Nr. 0	0 Proc. Phosphor	100		100
a)	0,13 „ „	—		72,7*
Nr. 1	0,34 „ „	25		36,7
„ 2	0,87 „ „	16		20,6
„ 3	1,79 „ „	14	(10,2)	13,0
„ 4	2,08 „ „	9		—
„ 5	2,35 „ „	7		10,1
b)	2,5 „ „	—		7,77*
Nr. 6	5,25 „ „	4		5,6
Nr. 1′	1,04 Proc. Arsen	30		36,2
„ 2′	1,80 „ „	21,6		24,8
„ 3′	2,66 „ „	14,3		18,1
a′)	2,8 „ „	—		14,12*
Nr. 4′	3,00 „ „	14,2		15,7
„ 5′	5,02 „ „	5,3		6,6
b′)	5,4 „ „	—		6,63*

1) A. Matthiessen u. M. Holzmann, Pogg. Ann. **110**. p 222. 1860.

B. Platten.

	Procentgehalt	λ	σ
Nr. 0	0 Proc. Phosphor	100	100
„ 1	0,30 „ „	49,8	54,5
„ 2	0,76 „ „	24,4	29,1
„ 3	1,19 „ „	17,3	21,3
„ 4	1,56 „ „	13,3	17,9
„ 5	1,73 „ „	10,9	16,9
„ 6	3,15 „ „	6,0	8,8
Nr. 1′	1,99 Proc. Arsen	34,3	38,0
„ 2′	2,78 „ „	24,1	—
„ 3′	4,83 „ „	9,8	10,0

Wie aus dieser Tabelle klar hervorgeht, *nimmt das Wärmeleitvermögen des Kupfers durch geringe Verunreinigungen von Phosphor oder Arsen stärker ab, als das für Elektricität.*

Die Correction des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes findet also hier bei der Verunreinigung des Metalles durch Phosphor und Arsen *gerade im entgegengesetzten Sinne statt, wie es kürzlich von Jaeger und Diesselhorst*[1]) *bei Mischungen von nur metallischen Bestandteilen gefunden wurde.*

Der Verfasser ist dem inzwischen verstorbenen Director des physikalischen Institutes, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. G. Wiedemann, sowie Hrn. Prof. Dr. P. Drude für die Anregung zu dieser Arbeit und die fördernden Ratschläge zu Dank verpflichtet.

---

1) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1899. p. 719.

3. *Ein neues Barometer (Luftdruckaräometer)*; *von Karl T. Fischer.*[1])

1. In neuerer Zeit hat das Barometer nicht nur mehr die Aufgabe zu erfüllen, Luftdruckbestimmungen an festem Ort und mit feststehendem Instrument zu liefern, sondern durch die vielfache Verwendung des Ballons zum Studium der Atmosphäre hat es die weitere Forderung zu befriedigen, auch im bewegten Ballon richtige Druckangaben zu ermöglichen. Das *Quecksilberbarometer*, welches in der Form des Sprung'schen Wagebarographen als Standinstrument die hohe Genauigkeit von $\pm$ 0,03 mm liefert, ist für Ballonbestimmungen wenig brauchbar, weil die thatsächlich dort auftretenden Verticalbeschleunigungen des Ballons die Angaben der Quecksilbersäule um nicht weniger als 4—6 mm entstellen[2]), was bei 600 mm Hg und einer entsprechenden Höhe von rund 2000 m einem Höhenfehler von 80 m entspricht. Die *Aneroid*ablesungen, welche schon bei langsamen Aenderungen des Luftdruckes infolge der elastischen Nachwirkung schwer ermittelbare Fehler enthalten, sind bei den raschen Aenderungen im Ballon bis zu 3 und 5 mm falsch und in keiner Weise controlirbar.[3])[4]) Natürlich ist es überflüssig, die Genauigkeit der Druckbestimmung im Ballon zu weit zu steigern, wenn man sie zu Höhenbestimmungen verwenden will, weil hier schon die Unkenntnis der genauen Mitteltemperatur der Luftsäule und des

1) Ausführlich beschrieben in Meteorologische Zeitschrift, 6. Heft, p. 257—274. Juni 1900; dort ist auch der Literaturnachweis vollständiger erbracht.

2) L. Sohncke u. S. Finsterwalder, Zeitschr. für Luftsch. u. Physik d. Atmosph. 9. p. 177. 1894.

3) Ad. Bock, Jahresbericht des Münchener Vereins für Luftschifffahrt für 1891, Anlage II. 1892; im übrigen sei auf die vielfachen Aufsätze über *Aneroide*, welche in der *Zeitschrift für Instrumentenkunde* erschienen, verwiesen. — Ueber das Whymper'sche „Berganeroid" fand ich keine weitere Notiz, als den Bericht über eine vorläufige Mitteilung in der Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. p. 318. 1899.

4) S. Finsterwalder, Illustr. Aeronaut. Mitteil. p. 1 ff. 1899 und Jahresbericht des Münchener Vereins für Luftschifffahrt p. 33—36. 1898.

Barometerstandes an den Basisstationen eine Fehlerquelle bildet, indessen hat Hr. Finsterwalder darauf hingewiesen[1]), dass die hieraus entspringenden Fehler bei sorgfältig ausgeführten Ballonfahrten auf einen Betrag herabgedrückt werden können, welcher eine Genauigkeit der Druckbestimmung von mindestens 0,5 mm gerechtfertigt und angezeigt erscheinen lässt.

2. In neuester Zeit ist von Hrn. Finsterwalder die Photogrammetrie als ein Mittel angegeben worden, um genügend genaue Höhenangaben für den Ballon zu erreichen, ausserdem muss es wahrscheinlich erscheinen, dass wir noch ein nachwirkungsfreies Material für die Aneroidbüchsen finden werden — z. B. rein krystallisirende Substanzen wie Quarz —, allein zur Zeit haben wir noch kein Instrument, welches bei gleicher Empfindlichkeit wie das Quecksilberbarometer *frei von Nachwirkungen* ist und dessen Angaben *von den Verticalbeschleunigungen des Ballons unabhängig* ist. Durch die Herren Kohncke † und Finsterwalder angeregt, ein solches zu construiren, bin ich im Laufe der letzten acht Jahre zu den im folgenden beschriebenen Formen gelangt, von denen jede vor dem Quecksilber- und Aneroidbarometer Vorzüge voraushaben dürfte.

Im Princip beruhen sie alle darauf, dass nach dem Mariotte'schen Gesetze *das Volumen eines Gases bei constant erhaltener Temperatur ein Maass für den äusseren Luftdruck giebt.*[2])

3. Die erste Form, welche ich zunächst ausführte, war die schon von O. Kleinstück[3]) benutzte und mittlerweile als Hefner-Alteneck'sches Variometer[4]) bekannt gewordene Anordnung, welche gleichzeitig auch von M. Toepler[5]) mit einer geistreichen Abänderung in Zusammenhang mit Beobachtungen von Windwogen beschrieben wurde. Da indessen diese In-

1) Vgl. Note 4 p. 428.

2) Vgl. F. E. Melde, Wied. Ann. 32. p. 659. 1887; C. Fischer, Inaug.-Diss., Marburg 1889 (Referat in Beibl. 1890).

3) O. Kleinstück, Zeitschr. f. prakt. Physik 3. p. 220. 1890.

4) F. v. Hefner-Alteneck, Wied. Ann. 57. p. 468—471. 1896.

5) M. Toepler, Wied. Ann. 57. p. 475. 1896. — Es ist übrigens das Mariotte'sche Gesetz in ähnlicher Weise bereits von Al. Adie zur Construction eines Schiffsbarometers verwendet worden, Werner's Memoirs 3. p. 483—492. 1819, allerdings ohne dass für Constanthaltung der Temperatur besondere Vorkehrungen getroffen waren.

strumente nur zur Beobachtung rascher Druckschwankungen verwendbar sind, verliess ich diese Form sehr bald und wählte die Anordnung der Fig. 1, welche mir gleichzeitig dazu diente, zu prüfen, wie weit eine Constanthaltung der Temperatur im Innern der dreifach tubulirten Flasche auf längere Zeit möglich war. An dem in $^1/_{100}$ Grad Celsius eingeteilten Beckmann'schen Thermometer liess sich constatiren, dass innerhalb eines Monates sich die Temperatur im Innern noch nicht um 0,002° C. änderte. Die tubulirte Flasche steht zunächst in einem mit Eis gefüllten Pokal, dessen Boden durchstossen ist, und dieser Pokal erst in einem weiteren Eisbehälter. Das im Pokal befindliche Eis hielt sich während der Beobachtung, ohne erneuert zu werden. Als Füllflüssigkeit, in welche die Capillare *C* eintauchte, verwendete ich mit Alkana gefärbtes Petroleum, das viel weniger leicht verdunstet als das von M. Toepler empfohlene Xylol. Hahn *H* diente zur passenden Einstellung des Petroleumfadens in der Capillaren. Der Inhalt der Flasche war 175 ccm, von denen 55 ccm durch Petroleum ausgefüllt waren; 1 mm Quecksilbersäule Druckunterschied verursachte eine Verschiebung des Meniscus um 42 mm in der Capillaren, die 2,32 mm Durchmesser hatte. Eine Temperaturänderung von 0,001° C. würde eine Verschiebung von $^1/_{10}$ mm hervorrufen.

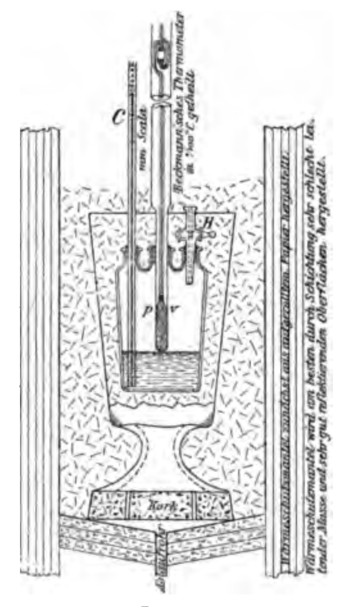


Fig. 1.

Das Instrument erwies sich als sehr brauchbar, um selbst kleine und rasche Druckschwankungen, wie sie namentlich bei Gewittern vorkommen, und geringe Höhenunterschiede zu *messen;* es ist aber als transportabeles Instrument nicht brauchbar und ist von Verticalbeschleunigungen nicht unabhängig; ausserdem bildet für diese Form die Verdunstung und das Haftenbleiben von Petroleum in der Capillaren eine Fehler-

elle, welche diese Anordnung mehr als Instrument zur Mes-
ıg von Druckschwankungen innerhalb einiger Stunden als
· Verwendung im Ballon tauglich erscheinen lässt. Diese
ngel sind beseitigt oder erheblich verringert in der folgenden
rm, die ich als „Luftdruckaräometer" bezeichnen möchte.

4. Sucht man den Gedanken zu verwirklichen, statt die
umenänderung des abgesperrten Gases direct zu messen,
Gewichtsänderung zu bestimmen, welche diese Volumen-
lerung in einer Flüssigkeit zur Folge haben muss, falls
ı durch den Luftdruck bei constant
C. zu *verändernde Volumen* in der
ıssigkeit einen *sich ändernden Auf-*
b erzeugt, so wird man auf den
rtesiani'schen Taucher geführt;
ist dieser indessen nicht zu Mes-
ıgen verwendbar, weil seine Gleich-
wichtslage eine labile ist. Es wird
selbe aber sofort stabil, wenn man
ı nach Art der Aräometer mit
ıem Ansatzcylinder versieht, der
er die Flüssigkeitsoberfläche hinaus-
gt (Fig. 2).

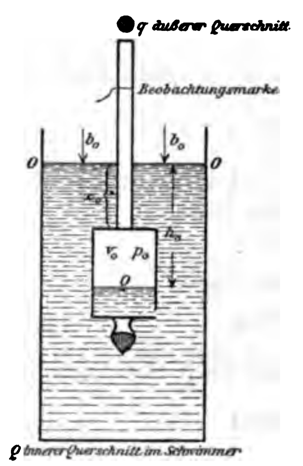


Fig. 2.

Die Gleichgewichtslage dieses
ıräometers" ist dadurch gegeben,
ss das Gewicht des ganzen Aräo-
ıters gleich ist dem Auftrieb, welcher durch die von den
ıtauchenden Teilen verdrängte Flüssigkeit verursacht wird.

Vom Luftauftrieb des Halses werde abgesehen, Hals und
hwimmgefäss seien von cylindrischer Gestalt.

Bezeichnen nun v_0 das Volumen der abgegrenzten Luft-
nge für p_0 als zugehörigen Druck (vom Dampfdruck werde
gesehen), ferner h_0 den Abstand des inneren vom äusseren
üssigkeitsspiegel, b_0 den äusseren Luftdruck, so ist, falls
: uns b_0 sich ändernd (wachsend) denken auf b, die Folge
, dass durch Zusammendrückung der Luft im Schwimmer v_0
ergeht in $v < v_0$; gleichzeitig tritt Flüssigkeit an die Stelle
: zurückweichenden Luft; der Auftrieb des Aräometers
d also geringer; da aber das Gewicht der flüssigkeitsfreien
ile gleich bleibt, so muss das Aräometer einsinken, bis vom

Hals ein entsprechendes Stück $(x - x_0)$ so viel Flüssigkeit verdrängt, als $(v_0 - v)$ vorher einnahm. Es muss also:

$$\text{(I)} \qquad v_0 - v = (x - x_0) \cdot q$$

werden. *Die freie Oberfläche OO bleibt also constant;* der Druck der zusammengepressten Luft im Innern geht über von p_0 zu p; da nun durch Senkung des ganzen Aräometers um $(x - x_0)$ der Spiegel der Flüssigkeit im Innern gesunken, infolge des Einströmens der Menge $(v_0 - v)$ Flüssigkeit aber etwas gestiegen ist, nämlich um so viel (H), dass

$$v_0 - v = H \cdot Q = (x - x_0) q,$$

so ist h_0 gewachsen um:

$$\text{(II)} \qquad h - h_0 = (x - x_0) \frac{Q - q}{Q}.$$

Infolge der Constanz der Temperatur gilt das Mariotte'sche Gesetz:

$$\text{(III)} \qquad v \cdot p = v_0 p_0,$$

also auch

$$\text{(IIIa)} \qquad p - p_0 = \frac{v_0 p_0}{v} - p_0 = p_0 \frac{v_0 - v}{v}$$

oder nach Substitution von (I):

$$\text{(IIIb)} \qquad p - p_0 = p_0 \cdot \frac{(x - x_0) q}{v_0 - (x - x_0) q}.$$

Dabei ist aber:

$$\text{(IV)} \left\{ \begin{array}{ll} p = b + h \cdot \frac{s}{\sigma}, & \text{wo } s = \text{spec. Gew. der Flüssigkeit,} \\ p_0 = b_0 + h_0 \cdot \frac{s}{\sigma}, & \sigma = \text{spec. Gew. von Quecksilber bei } 0^0. \end{array} \right.$$

Daher folgt durch Substitution von (II) und (IIIb):

$$\text{(V)} \qquad b - b_0 = (x - x_0) \left\{ \frac{p_0 \cdot q}{v_0 - (x - x_0) q} - \frac{s}{\sigma} \frac{Q - q}{Q} \right\}.$$

Obwohl sich in dieser Weise die Abhängigkeit der Einstellung des Aräometers vom äusseren Druck rechnerisch ermitteln lässt, ist es am zweckmässigsten, das wirklich ausgeführte Instrument empirisch zu aichen.

Gegenüber dem Quecksilberbarometer hat dieses „Luftdruckaräometer“ den für Luftballonzwecke so wichtigen Vorzug, dass seine Angaben von dem Werte der *Schwerebeschleunigung*

sowohl, wie von der *Beschleunigung*, die man dem *Apparate* selbst giebt, *unabhängig* ist, da Auftrieb und Gewicht des Aräometers in gleicher Weise von diesen Beschleunigungen beeinflusst werden. Man kann sich hiervon sehr leicht durch den Versuch überzeugen, indem man den Apparat in Bewegung versetzt und zum Vergleiche auch ein Quecksilberbarometer von der Wand nimmt und hebt und senkt; während beim Luftdruckaräometer dabei keine Verstellung eintritt, verschiebt sich im Quecksilberbarometer die Kuppe um 10—15 cm. Die Beobachtung des Instrumentes während Anfahrens und Anhaltens eines Fahrstuhles, der eine Beschleunigung $\pm$ 18 [cm/sec^2] hatte, liess mich gleichfalls keinerlei Ausschlag erkennen. Dem Aneroidbarometer gegenüber hat es den Vorteil, keine Nachwirkung zu zeigen, wenn zur Füllung eine Flüssigkeit verwendet wird, welche nicht leicht verdampft und Luft nicht erheblich absorbirt. Destillirtes Wasser ist in dieser Beziehung dem Petroleum vorzuziehen.

5. *Versuche mit dem Luftdruckaräometer.* Dass das Luftdruckaräometer in dieser Form verwendbar sei, davon habe ich mich bereits 1896 durch mehr orientirende als genau messende Versuche überzeugt, welche ich mit einem für Hrn. Lektor Blinkhorn nach meinen Angaben hergestellten Instrumente anstellte. Zu einer eingehenderen Untersuchung dieser neuen Barometerform fand ich erst im letzten Jahre Zeit; im gleichen Jahre gab sich auch zum ersten Male Gelegenheit, das Instrument im *Luftballon* zu beobachten, und zwar während der am 10. Juni unter Führung des Hrn. Hauptmann Blanc von den Herren Professor Dr. Finsterwalder und Freiherrn von Bassus ausgeführten wissenschaftlichen Fahrt des Münchener Vereins für Luftschifffahrt.

Es entsprach das Instrument bei dieser Fahrt durchaus den Erwartungen, welche an dasselbe geknüpft waren, indem es sich unabhängig von den Beschleunigungen zeigte und rasch und aperiodisch einstellte. Fig. 3 giebt es im Maassstabe gezeichnet wieder. Das Aräometer wird, zu geeigneter Höhe mit destillirtem Wasser beschickt und mit Hg beschwert, in ein aus einem Rohre gefertigtes Gefäss AA mit Wasser eingesenkt und AA bis an den Rand gefüllt. AA ist in ein ähnliches zweites Gefäss BB eingesetzt. Oben ist BB in

eine ringförmige Platte R_1 eingelötet, und in der Mitte derselben eine Oeffnung ausgespart, welche gerade gestattet, den Cylinder AA in BB einzusetzen. Auf R_1 wird mittels Lederzwischenlage und Schrauben eine ähnliche zweite Scheibe R_2 aufgesetzt und zwar so, dass AA gegen BB hin wasserdicht abgeschlossen ist. Mit R_2 steht die Ablesemarke in fester Verbindung, indem in R_2 zwei kurze Rohrstutzen EE eingelötet sind, die zwischen sich ein Glasrohr GG mit Siegellack oder Bleiglättekittdichtung aufnehmen. Auf GG ist eine feine Ringmarke MM eingeätzt, an welcher die Stellung der Aräometerscala abgelesen wird. Dem Zwecke, den Glaskörper während des Transportes gegen Stoss zu schützen, dient der Korkanschlag K_1 am Boden von AA und ein in das Glasrohr einsetzbarer Gummipfropfen (P) — punktirt gezeichnet —, und schliesslich ist noch zum Schutze des Glasrohres eine Messingrohrkappe SS in R_2 eingeschraubt.

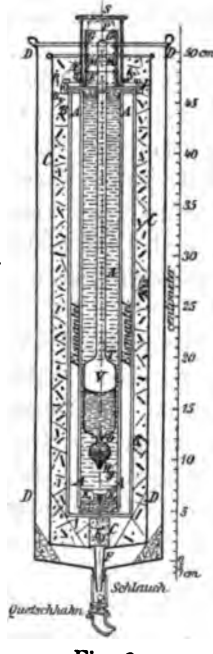


Fig. 3.

Um den Innenraum von AA auf *constanter Temperatur* zu halten, wird zwischen AA und BB, ähnlich wie beim Bunsen'schen Eiscalorimeter, ein Eismantel eingefroren und dieser Eismantel selbst wird durch das mit Eis gefüllte Gefäss CC gegen Schmelzen geschützt. Für die Zeit der Ablesung wird Gefäss BB etwas emporgehoben. CC ist durch ein weiteres Blechgefäss DD thermisch geschützt. Der Zwischenraum C—D ist entweder mit Eis oder trockener Schafwolle oder sonst mit Isolirmaterial ausgefüllt. Die drei an DD angelöteten Haken dienen dazu, das Instrument im Ballon aufzuhängen.

Das Schmelzwasser wird durch den in F angesetzten Schlauch abgelassen oder es wird, falls die Aussentemperatur unter 0° sinkt, durch den Schlauch Schmelzwasser wieder zurücklaufen gelassen. K_1, K_2, K_3 stellen Korke vor.

Bei der mit *diesem* Instrumente gemachten Ballonfahrt am 10. Juni 1899 blieb die Innentemperatur während der

ihrt während der 6 Stunden von früh 5 bis vormittags 11 Uhr, denen Temperaturmessungen gemacht wurden, constant.

Aichung des Luftdruckaräometers mit Hülfe eines Hg-Barosters und Vergleichung mit einem Bohne'schen compensirten olostericbarometer. Die Schutzkappe *SS* ist abgenommen. 1 das Glasrohr *G* wird mittels Schlauchverbindung ein 30 cm iges Stück Glasrohr von gleicher Weite wie *G* angesetzt, mit am Ende dieses Ansatzrohres mittels Gummikorkes und asrohres eine Verbindung mit der Luftpumpe, dem Queckber- und Aneroidbarometer, welche alle miteinander und iem 80 Liter haltenden Glasballon in Communication stehen, werkstelligt werden kann.

In Zwischenräumen von 5 Minuten wurde der Druck gelert, erst von 720 mm auf 497 mm in 12 Stufen, sodann ' Druck wieder erhöht in 11 Stufen und zum Schlusse rden ohne Einhalten einer bestimmten Reihenfolge, aberls in Zeitintervallen von 5 Minuten, einzelne Mitteldrucke gestellt. Um dafür zu sorgen, dass in dem Luftdruckometer das Wasser in allen Höhen gleiche Temperatur te, war es mittels zweier Hähne gesondert verschiedenen ıcken aussetzbar und konnte durch die mit den Druckwankungen erzielten Verschiebungen des Aräometers „umührt" werden, was von Zeit zu Zeit geschah.

Das Resultat der im ganzen 2 Stunden 15 Minuten bepruchenden Messreihe ist in der Fig. 4 graphisch dargestellt. derselben sind die Angaben des Quecksilberbarometers lucirt) als Abscissen, die Angaben des Holostericaneroides l meines Instrumentes als Ordinaten aufgetragen. Die Anıen des letzteren sind in Millimetern der in das Stielrohr gesetzten Scala angegeben. Die Empfindlichkeit war im ttel 1 mm Scalenverschiebung pro 1 mm Druckänderung. 3 Reihenfolge der beobachteten Punkte ist durch die beihenden Ziffern gegeben. Die Curven lassen klar die elastische chwirkung im Aneroid ersehen und beweisen, dass mein Inument an solchen Nachwirkungen nicht leidet.

Ich glaubte, diese Art eines Barometers sei gänzlich neu, rde aber kürzlich von Hrn. Emden darauf aufmerksam nacht, dass schon am Anfang des 18. Jahrhunderts von

einem Arzte Olivier[1]) eine im Princip gleiche Anordnung beschrieben wurde. Zur Verwendung scheint sie aber nicht gekommen zu sein, wohl deswegen, weil man in jener Zeit nicht so einfach wie jetzt mit Eis constante Temperatur herstellen konnte; es ist das Instrument deswegen unbrauchbar gewesen.

6. Während das Luftdruckaräometer in der beschriebenen Form für den Ballon sehr zweckmässig sein dürfte, muss es, um als empfindlicheres Standinstrument brauchbar zu werden,

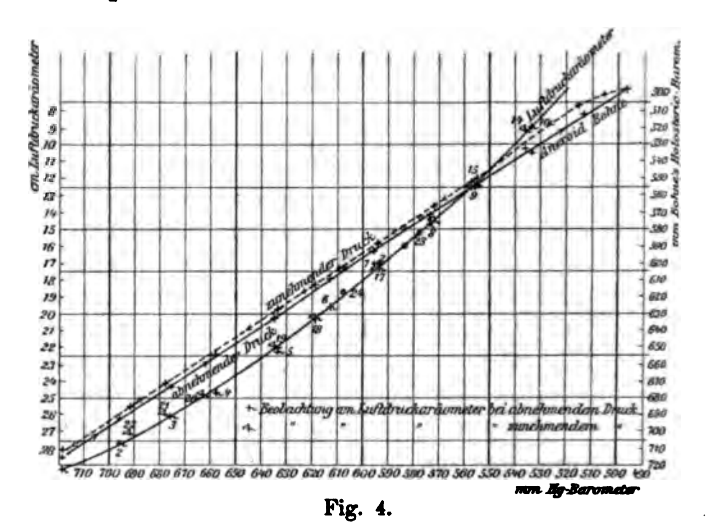


Fig. 4.

noch von den Fehlern befreit werden, welche es mit allen Aräometern gemeinsam hat und ferner muss auch die Wärmeleitung, welche durch den Stiel von dem Aussenraum nach innen erfolgt, verringert werden. Es gelingt dies ohne weitere Schwierigkeiten, wenn man den Schwimmer bei T abschmilzt, an einen feinen platinirten Platindraht knüpft und etwa mit Hülfe einer Mohr'schen Waage jeweils wiegt. Am besten würde sich dazu die von Bezold angegebene Ausführung derselben eignen, welche an einem Gradbogen Gewichte von 0,000 bis 10,00 g direct abzulesen gestattet und von Böhm & Wiedemann in München, Sonnenstrasse, hergestellt wird. Oder es

1) Olivier, Philosophical Transactions London **24.** p. 1603. 1704 u. 1705 (auch in Gehler's Wörterbuch unter „Barometer" angegeben).

ınn das Gewicht des Schwimmers mit Hülfe einer Spiral-derwaage mit Zeiger und Scala bestimmt werden.[1] Ein lches Spiralfederwaagebarometer hätte freilich für die Verendung im Ballon den Mangel, dass seine Angaben von der eschleunigung des Ballons und der Schwere abhängig sind; lein man braucht nur eine gleiche Federwaage mit einem nstanten Gewicht belastet während der Fahrt zu beobachten, n sofort den Wert der Beschleunigung ermitteln zu können. ei einer von Hrn. Ingenieur G. Hummel mir freundlichst ır Verfügung gestellten Spiralfederwaage konnte ein Gewicht n 10 g noch auf 0,02 g genau bestimmt werden.

München, Physik. Inst. d. Techn. Hochsch., August 1900.

1) K. T. Fischer, Meteorol. Zeitschr. l. c. p. 273 u. 274.

(Eingegangen 27. Juli 1900.)

4. *Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge in Inductionsapparaten; von K. R. Johnson.*

Die besonders kräftigen Wirkungen der Inductionsapparate haben schon längst zu Untersuchungen derartiger Apparate aufgefordert, und es sind so viele Arbeiten darüber veröffentlicht worden, dass eine Uebersicht derselben uns allzu weit von dem Zwecke der vorliegenden Arbeit entfernen würde. Es genügt, als ein Zeugnis des gegenwärtigen Standes der Theorie, auf die Arbeiten der Herren Colley[1]), Oberbeck[2]) und Walter[3]) zu verweisen. Alle bisher abgeleiteten theoretischen Darstellungen stehen indessen mit der Erfahrung zum Teil in offenem Widerspruche. Die Theorie giebt z. B. eine abwechselnde Richtung der einzelnen Funken im secundären Kreise, während der Erfahrung gemäss die in der secundären Funkenstrecke erzeugten Funken stets in demselben Sinne gehen. Ferner ist der Theorie gemäss das Zeitintervall zwei aufeinander folgender elementarer Funken stets dasselbe; durch experimentelle Versuche ist dagegen dargelegt worden, dass diese Zeitintervalle vom Oeffnungsaugenblicke in geometrischer Progression anwachsen[4]) etc.

Ein Umstand, der bei den oben erwähnten theoretischen Ableitungen ganz vernachlässigt worden ist, ist die Abänderung, welche die Potentialdifferenz bei der Funkenentladung plötzlich erfährt. Die Theorie, insofern bei derselben diese Aenderung nicht berücksichtigt wird, kann sich wohl nur auf völlig offene Leiter beziehen und somit nur für den Fall, wo keine Funkenentladung weder im primären noch im secundären Kreise stattfindet, gelten. Bei der Funkenentladung im secundären

1) R. Colley, Wied. Ann. **44.** p. 109. 1891.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **55.** p. 623. 1895; **62.** p. 109. 1897; **64.** p. 193. 1898; **67.** p. 592. 1899.

3) B. Walter, Wied. Ann. **62.** p. 300. 1897; **66.** p. 623 u. 636. 1898.

4) T. Moll, Bih. till K. Sv. Vet. Akad. Handl. **12.** 1886.

reise wird dagegen dieser Kreis mittels der Funkenstrecke termittirend geschlossen, und die bei einem offenen Leiter ltenden Beziehungen werden dadurch abgeändert. Indem r somit die mangelhafte Uebereinstimmung der bisherigen ıeorie mit den thatsächlichen Ergebnissen bei Inductionsparaten der Behandlung des secundären Kreises als eines enen Leiters zuschreiben, so ist damit auch die Anschauung, als Grundlage des theoretischen Teiles der vorliegenden Arit dienen soll, gegeben worden. Ueberdies kann selbstständlich bei der theoretischen Behandlung dieser Aufgabe ne wesentliche Abweichung von den in früheren Arbeiten gewendeten Grundgleichungen vorkommen, es handelt sich r nur um durchaus wohlbekannte Gleichungen. Es sei:

L_1 der Coefficient der Selbstinduction des primären Kreises,

L_2 der Coefficient der Selbstinduction des secundären eises,

M der Coefficient der gegenseitigen Induction,

W_1 der Widerstand des primären Kreises,

W_2 der Widerstand des secundären Kreises,

C_1 die Capacität des primären Condensators,

C_2 die Capacität des secundären Condensators,

i_1 die Stromstärke des primären Kreises zur Zeit t,

i_2 die Stromstärke des secundären Kreises zur Zeit t,

E_1 die Potentialdifferenz des primären Kreises zur Zeit t,

E_2 die Potentialdifferenz des secundären Kreises zur Zeit t.

Die Zeit t wird vom Oeffnungsaugenblicke d. h. vom ffnen des primären Kreises angerechnet. Der Extrastrom m Schliessen und der davon inducirte secundäre Strom ben bekanntlich beim Inductorium keine Bedeutung.

Zwischen den oben bezeichneten Grössen erhält man gende Gleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} & L_1 \frac{d i_1}{d t} + M \frac{d i_2}{d t} + W_1 i_1 = E_1 , \\ & L_2 \frac{d i_2}{d t} + M \frac{d i_1}{d t} + W_2 i_2 = E_2 , \\ & i_1 = - C_1 \frac{d E_1}{d t} , \\ & i_2 = - C_2 \frac{d E_2}{d t} . \end{aligned}\right.$$

Die Ableitung dieser Gleichungen findet man in den meisten ausführlichen Arbeiten über die Elektricität, und es ist daher überflüssig, dieselbe durchzuführen.

Setzt man voraus, dass eine Funkenentladung weder im primären noch im secundären Kreise stattfindet, so kann man zwar eine Gleichung, die nur eine einzige der Variabelen i_1, i_2, E_1 oder E_2 enthält, beim Eliminiren der drei übrigen erhalten, jedoch die Lösung dieser Differentialgleichung liefert dabei einen Ausdruck, der beim Unterdrücken der Funkenentladung, und nur dabei, den wirklichen Vorgängen entspricht. Eine solche Ableitung, die sich zwar eigentlich auf die Teslaspule bezieht, aber ebensogut beim Inductorium verwendet werden kann, findet man in der oben genannten Arbeit von Hrn. Oberbeck.[1]) Wenn man die maximale Spannung im secundären Kreise ermitteln will, so muss man jedenfalls diese Ableitung benutzen. Findet aber eine Funkenentladung im secundären Kreise statt, so wird die Spannung durch die Länge der Funkenstrecke bestimmt, und die oben besprochene Ableitung gilt demnach nur vom Oeffnungsaugenblicke bis zur Entladung des ersten elementaren Funken, ganz unabhängig ob die Länge der Funkenstrecke der berechneten Maximalspannung entspricht, oder kürzer ist. Für die auf den ersten elementaren Funken folgenden Erscheinungen im secundären Kreise kann die oben erwähnte Ableitung keine Rechnung leisten. Wenn z. B. die Pole des Inductionsapparates sich in einem der maximalen Funkenlänge entsprechenden Abstande befinden, so folgt bei der Funkenentladung ein plötzliches Sinken der Potentialdifferenz E_2 und die in die zweite Gleichung (1) vorkommende elektromotorische Kraft des secundären Kreises wird demnach in der Rechnung allzu hoch geschätzt. Wenn es sich um einen einfachen Sinusstrom handelte, und die beim Maximum der Potentialdifferenz eintretende Entladung diese Differenz plötzlich zu Null herabsetzte, so würde die in Rechnung gezogene elektromotorische Kraft doppelt grösser als ihr wirklicher Betrag sein. Wenn die Funkenstrecke kürzer als die maximale Funkenlänge ist, so findet die Entladung statt, ehe die Potentialdifferenz ihr Maximum erreicht hat, und dem-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 55. p. 623. 1895.

folge wird der Fehler selbstverständlich grösser, und um so össer, je weiter die Funkenstrecke von der maximalen ınkenlänge entfernt wird. Bei einer minimalen Länge der ınkenstrecke des secundären Kreises kann man mithin die ktromotorische Kraft E_2 in der zweiten Gleichung durch Null etzen, wenn man bei jedem einzelnen elementaren Funken ıe Anfangsbedingungen einzuführen sich nicht bequemen l. Es wird somit E_2 in der zweiten Gleichung durch Null etzt, wobei jedoch die vierte Gleichung unverändert besteht, wohl sie nur zur Berechnung der secundären Potentialferenz verwendet wird, aber unter der Voraussetzung, dass Stromstärken von der Potentialdifferenz des secundären ndensators unabhängig sind. Aus den Gleichungen (1) erlt man somit

$$\begin{cases} L_1 \dfrac{d i_1}{d t} + M \dfrac{d i_2}{d t} + W_1 i_1 = E_1 , \\ L_2 \dfrac{d i_2}{d t} + M \dfrac{d i_1}{d t} + W_2 i_2 = 0 , \\ i_1 = - C_1 \dfrac{d E_1}{d t} , \end{cases}$$

lches System ganz unabhängig von der Gleichung

$$i_2 = - C_2 \frac{d E_2}{d t}$$

löst wird.

Es muss besonders hervorgehoben werden, dass diese eichungen nur eine Annäherung der Vorgänge bei kleineren ınkenstrecken angeben; ob diese Annäherung bis zu einer ıximalen Funkenlänge gilt, kann nur eine experimentelle üfung entscheiden.

Beim Eliminiren von i_1 und i_2 aus den Gleichungen (2) ıält man

$$\begin{cases} \Delta \dfrac{d^3 E_1}{d t^3} + \left(\dfrac{W_1}{L_1} + \dfrac{W_2}{L_2} \right) \dfrac{d^2 E_1}{d t^2} \\ \qquad + \dfrac{L_2 + C_1 W_1 W_2}{L_1 L_2 C_1} \dfrac{d E_1}{d t} + \dfrac{W_2}{L_1 L_2 C_1} E_1 = 0 , \end{cases}$$

nn die Differenz $1 - (M^2 / L_1 L_2)$ mit Δ bezeichnet wird.

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$E_1 = A_0 \varepsilon^{-\gamma t} + A_1 \varepsilon^{-\alpha t} \cos \beta t + A_2 \varepsilon^{-\alpha t} \sin \beta t ,$$

wo $-\gamma$ und $-\alpha \pm \beta i$ die Wurzeln der algebraischen Gleichung

$$(6) \qquad \Delta z^3 + \left(\frac{W_1}{L_1} + \frac{W_2}{L_2}\right) z^2 + \frac{L_2 + C_1 W_1 W_2}{L_1 L_2 C_1} z + \frac{W_2}{L_1 L_2 C_1} = 0$$

bedeuten.

Die Gleichung (6) schreiben wir kurz

$$(6\text{a}) \qquad z^3 + a z^2 + \omega z + c \omega = 0,$$

wo

$$(6\text{b}) \qquad a = \frac{\frac{W_1}{L_1} + \frac{W_2}{L_2}}{\Delta}; \quad \omega = \frac{1}{L_1 C_1 \Delta}; \quad c = \frac{W_2}{L_2}.$$

Der Coefficient des z hat eigentlich den Wert

$$\omega \left(1 + \frac{C_1 W_1 W_1}{L_2}\right),$$

die Grösse $C_1 W_1 W_2 / L_2$ ist jedoch stets sehr klein und aus den folgenden Beispielen kann man schliessen, dass sie immer vernachlässigt werden kann. Um eine Vorstellung über die Grösse der Coefficienten zu erlangen, wollen wir zuerst die Constanten eines Du Bois-Reymond'schen Inductoriums angeben[1])

$$W_1 = 1 \times 10^9 \text{ cm}^{+1} \text{ sec}^{-1}; \quad L_1 = 6{,}7 \times 10^5 \text{ cm};$$
$$W_2 = 400 \times 10^9 \text{ cm}^{+1} \text{ sec}^{-1}; \quad L_2 = 9{,}3 \times 10^8 \text{ cm};$$
$$M = 2{,}2 \times 10^7 \text{ cm}.$$

Demgemäss ergiebt sich

$$\frac{M^2}{L_1 L_2} = 0{,}776; \quad \Delta = 0{,}224; \quad a = 8583; \quad c = 430.$$

Die Grösse ω muss jedenfalls sehr gross sein, da 1 Mikrof. in absolutem Maasse 10^{-15} cm^{-1} sec^{+2} entspricht.

Die gegenseitige Induction wird von Hrn. Colley in seiner oben erwähnten Arbeit vernachlässigt, und dieser Ansicht wird auch von Hrn. Walter beigetreten. Wie aus dem Obigen und den folgenden Beispielen hervorgeht, ist diese Annahme nicht stichhaltig. Die von Hrn. Walter in seiner oben erwähnten Arbeit gemessenen Constanten eines Kohl'schen Inductoriums waren die folgenden:

1) Vgl. A. Heydweiller, Hülfsbuch für elektrische Messungen p. 198. 1892.

$$W_1 = 0{,}56 \times 10^9 \text{ cm}^{+1} \text{ sec}^{-1}; \quad L_1 = 0{,}113 \times 10^9 \text{ cm};$$
$$W_2 = 11700 \times 10^9 \text{ cm}^{+1} \text{ sec}^{-1}; \quad L_2 = 620 \times 10^9 \text{ cm};$$
$$C_1 = 0{,}22 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{+2}.$$

Der Coefficient der gegenseitigen Induction war dabei zwar nicht gemessen worden; weil derselbe jedoch wahrscheinlich nahezu $\sqrt{L_1 L_2}$ ist, so erhalten wir als Werte der Coefficienten

$$a = \frac{23{,}83}{\Delta}; \quad \omega = \frac{4 \times 10^7}{\Delta}; \quad c = 18{,}87,$$

und die dabei vernachlässigte Grösse $C_1 (W_1 W_2 / L_2)$ ist demnach nur $4/10^6$, was neben (1) somit eine nichts bedeutende Grösse ist. In jeder dieser Angaben fehlt eine Constante; eine Angabe aller Constanten eines Ruhmkorff'schen Inductoriums bin ich jedoch im stande zu liefern; diese Constanten, deren Bestimmung Hr. Ångström auf mein Begehren gütigst von Hrn. Holmberg hat ausführen lassen, beziehen sich auf das von Hrn. Moll bei seiner Arbeit benutzte Inductorium, und sind, wie folgt:

$$W_1 = 0{,}368 \times 10^9; \quad L_1 = 0{,}01303 \times 10^9; \quad M = 2{,}135 \times 10^9;$$
$$W_2 = 46574 \times 10^9; \quad L_2 = 885 \times 10^9; \quad C_1 = 2{,}58 \times 10^{-15}.$$

Dabei ergiebt sich

$$\frac{M^2}{L_1 L_2} = 0{,}395 \quad \text{und} \quad \Delta = 0{,}605,$$

und folglich

$$a = 133{,}7; \quad \omega = 4{,}916 \,.\, 10^7; \quad c = 52{,}6.$$

Es ist jedoch zu bemerken, dass W_1 und W_2 als Ohm'sche Widerstände berechnet worden sind, obwohl bei der Wellenbewegung der Widerstand viel grösser als bei constantem Strome ist. Wegen der geringen Dicke des secundären Drahtes ist bezüglich W_2 der Fehler sehr klein, und der Coefficient c kann daher, wie sich später erweisen wird, als angenähert richtig betrachtet werden. W_1 weicht dagegen von dem wahren Widerstand des primären Kreises beträchtlich ab, und der Coefficient a ist somit in den numerischen Beispielen allzu klein geschätzt worden.

Wir kehren indessen zur Gleichung (6a) zurück. Bei der Substitution

$$z = x - \frac{a}{3}$$

ergiebt sich

(6c) $$x^3 + q x + r = 0,$$

wo

$$q = \omega - \frac{a^2}{3}; \quad r = \frac{2 a^3}{27} + \left(c - \frac{a}{3}\right) \omega .$$

Wenn mit ϱ_1 und ϱ_2 die reellen Wurzeln

$$\left.\begin{matrix}\varrho_1\\ \varrho_2\end{matrix}\right\} = \sqrt[3]{-\frac{r}{2} \pm \sqrt{\frac{r^2}{4} + \frac{q^3}{27}}}$$

bezeichnet werden, so folgt aus der Cardan'schen Lösung, dass

$$x_1 = \varrho_1 + \varrho_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}x_2\\ x_3\end{matrix}\right\} = -\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \pm \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{2} i \sqrt{3}$$

die Wurzeln der Gleichung (6c) darstellen. Annäherungsweise ergiebt sich

$$\sqrt{\frac{r^2}{4} + \frac{q^3}{27}} = \frac{\omega}{3} \sqrt{\frac{\omega}{3}} \cdot \sqrt{1 - \frac{a^2}{3\,\omega}} = \frac{\omega}{3} \sqrt{\frac{\omega}{3}} ,$$

und demzufolge

$$\left.\begin{matrix}\varrho_1\\ \varrho_2\end{matrix}\right\} = \sqrt[3]{\frac{\omega}{6} (a - 3\,c) \pm \frac{\omega}{3} \sqrt{\frac{\omega}{3}}}$$

oder

$$\left\{\begin{aligned} \varrho_1 &= \sqrt{\frac{\omega}{3}} \left(1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{a - 3\,c}{\sqrt{\omega}}\right), \\ \varrho_2 &= -\sqrt{\frac{\omega}{3}} \left(1 - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{a - 3\,c}{\sqrt{\omega}}\right). \end{aligned}\right.$$

Man erhält somit

$$x_1 = \frac{a - 3\,c}{3}; \quad \left.\begin{matrix}x_2\\ x_3\end{matrix}\right\} = -\frac{a - 3\,c}{6} \pm i \sqrt{\omega} .$$

Aus der Beziehung

$$z = x - \frac{a}{3}$$

ergiebt sich somit

$$z_1 = -c; \quad \left.\begin{matrix}z_2\\ z_3\end{matrix}\right\} = -\frac{a - c}{2} \pm i \sqrt{\omega} .$$

Wenn statt a und c die dem Inductionsapparate zuge-
örigen Constanten eingesetzt werden, und die Wurzeln z_1,
z_2 und z_3 auf die Bezeichnungen $-\gamma$ und $-\alpha \pm \beta i$ zurück-
eführt werden, so erhält man

$$
7) \left\{
\begin{aligned}
\alpha &= \frac{\frac{W_1}{L_1} + \frac{M^2}{L_1 L_2} \cdot \frac{W_2}{L_2}}{1 - \frac{M^2}{L_1 L_2}} = \frac{\frac{W_1}{L_1} + \frac{M^2}{L_1 L_2} \cdot \frac{W_2}{L_2}}{\Delta}, \\
\beta &= \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1 \left(1 - \frac{M^2}{L_1 L_2}\right)}} = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1 \Delta}}, \\
\gamma &= \frac{W_2}{L_2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Beim Betrachten der Differentialgleichungen (2) sieht man
ediglich ein, dass i_1 und i_2 derselben Differentialgleichung (4)
rie E_1 befriedigen müssen, und man erhält somit

$$
8) \left\{
\begin{aligned}
E_1 &= A_0 \varepsilon^{-\gamma t} + A_1 \varepsilon^{-\alpha t} \cos \beta t + A_2 \varepsilon^{-\alpha t} \sin \beta t, \\
i_1 &= X_0 \varepsilon^{-\gamma t} + X_1 \varepsilon^{-\alpha t} \cos \beta t + X_2 \varepsilon^{-\alpha t} \sin \beta t, \\
i_2 &= Y_0 \varepsilon^{-\gamma t} + Y_1 \varepsilon^{-\alpha t} \cos \beta t + Y_2 \varepsilon^{-\alpha t} \sin \beta t,
\end{aligned}
\right.
$$

ro A_0, A_1, A_2, X_0, X_1, X_2, Y_0, Y_1 und Y_2 aus den Anfangs-
edingungen zu bestimmende Constanten sind. Zur Zeit $t = 0$
der im Oeffnungsaugenblicke hat man

$$
E_1 = 0, \qquad i_1 = i_0 \quad \text{und} \quad i_2 = 0,
$$

enn i_0 die Stärke des constanten Stromes bedeutet. Aus den
ifferentialgleichungen (2) werden von den obigen Anfangs-
edingungen zur Bestimmung der Integrationsconstanten folgende
Werte der Differentialquotienten abgeleitet:

$$
) \left\{
\begin{aligned}
E_1 &= 0, & \frac{d E_1}{d t} &= - \frac{i_0}{C_1}, & \frac{d^2 E_1}{d t^2} &= W_1 \beta^2 i_0, \\
i_1 &= i_0, & \frac{d i_1}{d t} &= - \frac{W_1}{L_1 \Delta} i_0, & \frac{d^2 i_1}{d t^2} &= i_0 \left[\frac{W_1}{L_1 \Delta} \cdot \alpha - \beta^2\right], \\
i_2 &= 0, & \frac{d i_2}{d t} &= \frac{M W_1}{L_1 L_2 \Delta} i_0, & \frac{d^2 i_2}{d t^2} &= i_0 \frac{M}{L_2} \cdot \left[- \frac{W_1 \alpha}{L_1 \Delta} + \beta^2\right].
\end{aligned}
\right.
$$

Beim Differenziren der Gleichungen (8) und Einsetzen der
(9) dargestellten Werte der Differentialquotienten erhält
an für die Constanten A_0, A_1, A_2, X_0 etc. folgende Werte:

$$
(10)\quad \left\{
\begin{aligned}
A_0 &= -\frac{i_0}{C_1}\cdot\frac{2\alpha - \frac{W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
A_1 &= \frac{i_0}{C_1}\cdot\frac{2\alpha - \frac{W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
A_2 &= \frac{i_0}{\beta C_1}\cdot\frac{\alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + (\gamma-\alpha)\frac{W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
X_0 &= i_0\cdot\frac{\alpha^2 - \frac{\alpha W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
X_1 &= i_0\cdot\frac{\beta^2 - 2\alpha\gamma + \gamma^2 + \frac{\alpha W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
X_2 &= i_0\cdot\frac{(\beta^2 + \gamma^2 - \alpha\gamma)\left(\alpha - \frac{W_1}{L_1 \Delta}\right)}{\beta[\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2]},\\
Y_0 &= i_0\frac{M}{L_2}\cdot\frac{\beta^2 + (\alpha-\gamma)\frac{W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
Y_1 &= -i_0\frac{M}{L_2}\cdot\frac{\beta^2 + (\alpha-\gamma)\frac{W_1}{L_1 \Delta}}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2},\\
Y_2 &= i_0\frac{M}{L_2}\cdot\frac{\beta\left[\frac{W_1}{L_1 \Delta} + \gamma - \alpha\right]}{\beta^2 + (\alpha-\gamma)^2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Beim Integriren der Gleichung (3) ergiebt sich

$$C_2 E_2 = -\int_0^t i_2\, dt,$$

wenn die Bedingung $E_2 = 0$ zur Zeit $t=0$ berücksichtigt wi und man erhält somit

$$
(11)\quad \left\{
\begin{aligned}
C_2 E_2 = B_0 + B_1 - B_0\,\varepsilon^{-\gamma t} - B_1\,\varepsilon^{-\alpha t}\cos\beta t\\
+ B_2\,\varepsilon^{-\alpha t}\sin\beta t,
\end{aligned}
\right.
$$

wo

$$
(12)\quad \left\{
\begin{aligned}
B_0 &= \frac{Y_0}{\gamma},\\
B_1 &= \frac{\alpha Y_1 + \beta Y_2}{\alpha^2 + \beta^2},\\
B_2 &= \frac{\beta Y_1 - \alpha Y_2}{\alpha^2 + \beta^2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Die Gleichungen (11) und (12) geben somit die secun-
Spannung an, wenn die Funkenstrecke verhältnismässig
ı ist.

Es wurde oben gesagt, dass der Widerstand des primären
ses bei Wellenbewegung mit dem Ohm'schen Widerstande
t identisch ist, und dass demzufolge α in den numerischen
pielen zu klein berechnet wurde. Eine andere Fehler-
le liegt in der mangelhaften Uebereinstimmung der Diffe-
ialgleichungen und ihrer Lösungen mit dem Anfangszustande
primären Stromes. Man kann sich der Einfachheit wegen
st die primäre Spule ohne die secundäre denken; beim
ırbrechen des Kreises wird bekanntlich der Condensator
latorisch geladen und die Gleichungen, die diese oscilla-
che Ladung darstellen, sind dieselben, die für die Ent-
ng des Condensators gelten. Der einzige Unterschied be-
; darin, dass die Bewegung bei der Ladung mit einer
ntialdifferenz Null beginnt, während bei der Entladung
Potentialdifferenz anfangs ein Maximum ist, oder dass im
egenden Falle die Bewegung um ein Viertel der Wellen-
ɜ verschoben ist. Bei der oscillirenden Ladung und Ent-
ng des Condensators fliesst indessen der Strom an der
fläche des Leiters und die Anfangsbedingungen müssen
den Bewegungsgleichungen übereinstimmen, d. h. der
m muss beim Unterbrechen des Kreises an der Ober-
e des Leiters fliessen, wenn der Verlauf des Stromes
h die abgeleiteten Gleichungen genau dargestellt werden
Wenn der Leiter aus sehr feinem Drahte besteht,
ist der Unterschied zwischen der Anfangsbedingung
dem Gesetze der oscillatorischen Entladung sehr klein,
der innere Teil des Querschnittes dem der Oberfläche
nahe liegt, und für diesen Fall sind auch die Vor-
;e im Einklange mit der mathematischen Ableitung.
grösserer Drahtdicke kann dagegen nur ein Teil des
mes, der an der Oberfläche fliesst, den Bewegungs-
hungen genau folgen, während der innere Strom einen ab-
henden Verlauf haben muss. Eine derartige Erscheinung
; auch bei der Gegenwart der secundären Spule statt-
ın, und es kann demgemäss nur ein Teil des constanten
mes beim Unterbrechen den Differentialgleichungen genau

folgen.[1]) Dieser Umstand ist wahrscheinlich der Grund einiger Erscheinungen, die mit der Theorie unvereinbar erscheinen.

Die Primärspannung.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass ein Versuch, die primäre Spannung zu berechnen, wahrscheinlich sehr fehlerhaft ausfallen muss; wegen der Bedeutung der primären Spannung bezüglich des Unterdrückens des Oeffnungsfunkens ist jedoch eine solche Berechnung notwendig. Setzt man voraus, dass in dem in Gleichung (5) dargestellten Ausdrucke der primären Spannung das Glied $A_0 \varepsilon^{-\gamma t}$ die Lage der maximalen Spannung wenig beeinflusst, so erhält man beim Differenziren die Bedingungsgleichungen

$$(13) \qquad \frac{\cos \beta t}{\beta A_1 + \alpha A_2} = \frac{\sin \beta t}{\beta A_2 - \alpha A_1} = \pm \frac{A_1 + A_2}{(A_1^2 + A_2^2)\beta},$$

die zur Bestimmung der Zeit t, in welcher die Primärspannung sein Maximum erreicht, dienen. Beim Einsetzen dieses Wertes von t in die Gleichung (5) ergiebt sich

$$(14) \qquad E_{1\max} = A_0 \varepsilon^{-\gamma t} \pm (A_1 + A_2) \varepsilon^{-\alpha t},$$

wo der in (13) erhaltene Wert von t einzusetzen ist.

Wir wollen die Primärspannung bei dem oben besprochenen Kohl'schen Inductorium zu bestimmen versuchen. Beim Einsetzen der Constanten dieses Inductoriums in die Gleichungen (7) ergiebt sich

$$\alpha = \frac{23,83}{\Delta}, \quad \beta = \frac{6324}{\sqrt{\Delta}}, \quad \gamma = 18,87,$$

wenn $M^2/L_1 L_2$ annäherungsweise mit 1 ersetzt wird.

Der Quotient α/β beträgt somit

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{23,83}{6324\sqrt{\Delta}}.$$

Es wurde von Hrn. Walter bei dem besprochenen Kohl'schen Inductorium beobachtet, dass die Schwingungs-

1) Streng genommen folgt die Entladung eines Condensators niemals dem dafür dargestellten elementaren Gesetze, was z. B. aus einer Abhandlung von J. Stefan, Wied. Ann. 41. p. 421. 1890 hervorgeht.

plitude während einer halben Oscillationsdauer zu $\frac{1}{3}$ verndert wurde, und demgemäss ergiebt sich

$$\varepsilon^{-\frac{\pi\alpha}{\beta}} = \frac{1}{3} \text{ oder } \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\log \text{nat } 3}{\pi} = 0{,}349.$$

Bei Vergleichung der zwei Werte von α/β erhält man

$$\Delta = 0{,}000117.$$

α, β und γ werden dadurch bestimmt:

$$\alpha = 204\,000; \quad \beta = 585\,600; \quad \gamma = 18{,}87.$$

Berechnet man vermöge dieser Angaben aus den Gleiungen (8) und (9) die Primärspannung, so ergiebt sich

$$= - i_0 . 10^6 [4{,}20 . \varepsilon^{-\gamma t} - 4{,}20 . \varepsilon^{-\alpha t} \cos \beta t + 6{,}03 . \varepsilon^{-\alpha t} \sin \beta t],$$

E_1 in absolutem Maasse und i_0 in Ampère angegeben rden sind. Davon erhält man eine maximale Spannung von ra $27{,}40 \times 10^8 = 27{,}4$ Volt bei einer Stromstärke von etwa Ampère.

Die von Hrn. Oberbeck beobachteten Primärspannungen rugen etwa 6—14 Volt. Der oben berechnete Wert von ra 27 Volt kann ja bei den spärlichen Zahlenangaben, auf en die Berechnung beruht, nur als sehr unzuverlässig bechtet werden. Weil er jedoch nicht von den beobachteten imärspannungen besonders abweicht, so ist er hier angeführt rden. W_1 ist in der Berechnung, wie oben bemerkt wurde, klein geschätzt und demzufolge der Wert $\Delta = 0{,}000117$ iner als der wirkliche Betrag dieser Differenz.

Ein Umstand darf jedoch nicht übersehen werden, nämlich, s die von Hrn. Walter beobachtete Dämpfung sich auf die undschwingung des primären Kreises bezieht, und das Aufen der Grundschwingung, was jedenfalls nicht mit der eorie im Einklang steht, muss man wahrscheinlich der ngelhaften Uebereinstimmung der Anfangsbedingungen mit Stromverteilung zuschreiben; der innere Strom oder der om, der beim Unterbrechen im Innern des Leiters fliesst, n wohl die zur Erzeugung der Grundschwingung nötige ktricitätsmenge liefern.

Aus der Gleichung (14) erhält man

$$(15)\qquad E_{1\,\mathrm{max}} = -\frac{\dot{i}_0}{\beta\,C_1}\cdot f \cdot \frac{\beta^2 - \alpha^2 - 2\,\alpha\,\beta + \gamma^2 + \dfrac{W_1}{L_1\,\Delta}(\alpha + \beta - \gamma)}{\beta^2 + (\alpha - \gamma)^2},$$

wenn das $\varepsilon^{-\gamma t}$ enthaltende Glied vernachlässigt wird und f den Dämpfungsfactor bezeichnet. Wenn β verhältnismässig gross ist, so ändert sich der letzte Bruch wie der Dämpfungsfactor sehr wenig bei mässigen Variationen der Capacität C_1, und man kann annäherungsweise

$$(15\,\mathrm{a})\qquad E_{1\,\mathrm{max}} = -\dot{i}_0 f \cdot \sqrt{\frac{L_1}{C_1}\left(1 - \frac{M^2}{L_1\,L_2}\right)}$$

schreiben. Es ist aus der obigen Gleichung lediglich ersichtlich, dass bei niedriger Condensatorcapacität die primäre Spannung sehr hoch steigen muss, und bei kleiner Capacität muss daher eine Funkenentladung an der Oeffnungsstelle stattfinden; wenn die Capacität allmählich erhöht wird, so gelangt man endlich zu einem Optimum, wo die Funkenentladung beseitigt wird. Wird die primäre Capacität noch mehr vergrössert, so wird selbstverständlich die Funkenentladung immer beseitigt, die maximale Primärspannung nimmt jedoch ab und zwar so, dass sie dem reciproken Werte der Quadratwurzel aus der Capacität proportional ist. *Das Optimum ist somit die kleinste Capacität, die den primären Oeffnungsfunken zu beseitigen vermag.*

Eine experimentelle Bestätigung des oben Gesagten ist von den Herren Walter[1]) und Mizuno[2]) geliefert worden, wenn man nämlich die Maximallänge des secundären Funkens als ein Maass der primären Spannung betrachten darf. Eine Berechnung der von diesen Beobachtern bei verschiedenen Capacitäten observirten secundären Funkenlängen liefert Werte, die mit den beobachteten gut übereinstimmen.[3])

Aus der Beziehung (15a) geht auch hervor, dass *je grösser der Coefficient der gegenseitigen Induction* oder je kleiner die Differenz $1 - (M^2 / L_1\,L_2)$, *um so kleiner ist auch die zur Beseitigung des Oeffnungsfunkens nötige Capacität.*

---

1) B. Walter, Wied. Ann. **62**. p. 302. 1897.

2) T. Mizuno, Phil. Mag. **45**. p. 447. 1898.

3) Vgl. K. R. Johnson, Phil. Mag. **49**. p. 216. 1900; Ann. d. Phys. **2**. p. 184. 1900.

Leider ist die Bedeutung der gegenseitigen Induction im lgemeinen übersehen worden, und die meisten Inductorien ıd daher in dieser Hinsicht sehr unvollkommene Apparate, e besonders grosser Condensatoren bedürfen. Dabei wird der ıgekürzte Ausdruck der maximalen Spannung in (15a) nicht ıwendbar, denn die Abschwächung der Spannung wird dabei ım Teil mit Hülfe des Zählers in (15) bewirkt, da bei grosser ıpacität β nicht besonders gross neben α ist. Leider habe h kein Inductorium, das so geringer Capacität wie das ohl'sche bedarf, gefunden. In der That hängt jedoch im lgemeinen die Güte eines Inductionsapparates meistenteils von ım kleinen Betrage der vorteilhaftesten Capacität ab.

Die Funkenentladungen in der secundären Funkenstrecke.

Bei den elektrostatischen Entladungen wurde im allgemeinen ıs Entladungspotential als nur von dem Abstande und der orm der Elektroden und der Natur des Gases, in welchem e Entladung stattfand, abhängig betrachtet, bis die Abıngigkeit des Funkenpotentiales von der zeitlichen Aenderung ıs Entladungsfeldes von Hrn. Jaumann nachgewiesen war.[1] ach Jaumann hängt somit das Funkenpotential von der rösse $E(dE/dt)$ ab, wenn E die Potentialdifferenz der Elekoden bedeutet. Diese Entladungsbedingung ist eine nahezu ımittelbare Schlussfolgerung aus der Ansicht über die Funkenıtladung, die schon längst von Faraday ausgesprochen wurde. ach Faraday hängt die Funkenentladung von der Energie ıs Stromes ab, und in allen Fällen, wo eine Wellenbewegung attfindet, wird die Energie des Stromes Ei durch $CE(dE/dt)$, ısgedrückt, weil die Stromstärke $i = C(dE/dt)$ ist, wenn C eine ıpacität bedeutet. Wenn die Aenderung des elektrischen Feldes n einer periodisch wechselnden Stromstärke bewirkt wird, ıd die Schwingungen sehr schnell verlaufen, so ist die Freenz ein Maass der Grösse $C(dE/dt)$ und die Entladung ıss demgemäss von der Grösse $\beta/2\pi.E$ abhängen, was mit r älteren Ansicht übereinstimmt, wenn $\beta/2\pi$ constant ist.

---

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 656. 1895; Sitzungsber. d. k. ad. d. Wissensch. zu Wien 97. p. 765. 1888; 104. p. 12. 1895.

Es wird daher im Folgenden angenommen, dass, wenn die Funkenentladung in Luft bei einer bestimmten Elektrodenform stattfindet, das Funkenpotential oder die Potentialdifferenz der Elektroden nur von der Länge der Funkenstrecke abhängt. In den Gleichungen (11) und (12) haben wir bereits einen Ausdruck der secundären Potentialdifferenz gefunden, der zwar nur vom Oeffnungsaugenblicke bis zum Ueberspringen des ersten elementaren Funkens gilt. Zur Zeit $t=0$ ist $E_2=0$ und wächst allmählich bis zu einem Werte E_0, bei welchem der erste Funke überspringt. E_0 ist unserer Annahme gemäss nur von der Länge der Funkenstrecke abhängig, und die Zeit t vom Oeffnen des primären Kreises, zu welcher der erste Funke entladen wird, muss demgemäss die Gleichung

$$C_2 E_0 = B_0 + B_1 - B_0 \varepsilon^{-\gamma t_1} - B_1 \varepsilon^{-\alpha t_1} \cos \beta t_1 + B_2 \varepsilon^{-\alpha t_1} \sin \beta t_1$$

befriedigen. Wenn die Potentialdifferenz bei jedem einzelnen elementaren Funken zum Werte V_0 sinkt, so muss dem Pole eine Elektricitätsmenge $C_2(E_0 - V_0)$, um ein Anwachsen der Potentialdifferenz zu E_0 wieder hervorzubringen, zugeführt werden. Es sei t_2 die Zeit vom Oeffnungsaugenblicke zum zweiten Anwachsen des Potentiales bis E_0, so findet der zweite elementare Funke zur Zeit t_2 statt, und t_2 muss demgemäss der Gleichung

$$\begin{aligned} C_2 E_0 + C_2 (E_0 - V_0) = B_0 + B_1 - B_0 \varepsilon^{-\gamma t_2} \\ - B_1 \varepsilon^{-\alpha t_2} \cos \beta t_2 + B_2 \varepsilon^{-\alpha t_2} \sin \beta t_2 \end{aligned}$$

genügen. Bei Verwendung derselben Betrachtungsweise findet man zuletzt, dass der n^{te} elementare Funke zu einer Zeit t_n, die der Gleichung

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} C_2 E_0 + (n-1) C_2 (E_0 - V_0) = B_0 + B_1 \\ - B_0 \varepsilon^{-\gamma t_n} - B_1 \varepsilon^{-\alpha t_n} \cos \beta t_n + B_2 \varepsilon^{-\alpha t_n} \sin \beta t_n \end{aligned} \right.$$

genügt, stattfindet. Zur Bestimmung der Zeit t_{n+1}, zu welcher der $(n+1)^{\text{ste}}$ Funke überspringt, erhält man ebenfalls

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} C_2 E_0 + n C_2 (E_0 - V_0) = B_0 + B_1 - B_0 \varepsilon^{-\gamma t_{n+1}} \\ - B_1 \varepsilon^{-\alpha t_{n+1}} \cos \beta t_{n+1} + B_2 \varepsilon^{-\alpha t_{n+1}} \sin \beta t_{n+1}. \end{aligned} \right.$$

Wenn die Substitution $\tau_n = t_{n+1} - t_n$ eingeführt wird, wo τ_n somit das Zeitintervall zwischen dem n^{ten} und $(n+1)^{\text{sten}}$ Funken bedeutet, und wenn die Gleichung (16) von (17) subtrahirt wird, so ergiebt sich

$$(18)\left\{\begin{aligned} C_2(E_0 - V_0) = {} & B_0 . \varepsilon^{-\gamma t_n}(1 - \varepsilon^{-\gamma\tau_n}) \\ & + B_1\,\varepsilon^{-\alpha t_n}[\cos\beta t_n - \varepsilon^{-\alpha\tau_n}\cos\beta(t_n + \tau_n)] \\ & + B_2\,\varepsilon^{-\alpha t_n}[\varepsilon^{-\alpha\tau_n}\sin\beta(t_n + \tau_n) - \sin\beta t_n]\,. \end{aligned}\right.$$

Die Zeitdauer τ_n, die zwischen zwei aufeinander folgenden Funken verfliesst, ist selbstverständlich sehr klein und man kann somit annäherungsweise statt $\varepsilon^{-\gamma\tau_n}$ die Entwickelung $\gamma - \gamma\tau_n$ schreiben und ebenfalls $\varepsilon^{-\alpha\tau_n}$ durch $1 - \alpha\tau_n$ ersetzen. Man erhält demnach aus (18)

$$\begin{aligned} C_2(E_0 - V_0) = {} & B_0\,\gamma\,\tau_n\,\varepsilon^{-\gamma t_n} + B_1\,\varepsilon^{-\alpha t_n}[\cos\beta t_n - \cos\beta(t_n + \tau_n) \\ & + \alpha\tau_n\cos\beta(t_n + \tau_n)] + B_2\,\varepsilon^{-\alpha t_n}[\sin\beta(t_n + \tau_n) \\ & - \sin\beta t_n - \alpha\tau_n\sin\beta(t_n + \tau_n)]\,, \end{aligned}$$

oder

$$(19)\left\{\begin{aligned} B_0\,\gamma . \tau_n = {} & C_2(E_0 - V_0)\,\varepsilon^{+\gamma t_n} - B_1\,\varepsilon^{(\gamma-\alpha)t_n}[\cos\beta t_n - \cos\beta(t_n + \tau_n) \\ & + \alpha\tau_n\cos\beta(t_n + \tau_n)] - B_2\,\varepsilon^{(\gamma-\alpha)t_n}[\sin\beta(t_n + \tau_n) \\ & - \alpha\tau_n\sin\beta(t_n + \tau_n) - \sin\beta t_n]\,, \end{aligned}\right.$$

oder kurz

$$(19\text{a}) \qquad \tau_n = \frac{C_2(E_0 - V_0)\,\varepsilon^{+\gamma t_n} - f(t_n, \tau_n)}{B_0\,\gamma}\,,$$

wenn die periodischen Glieder in der Gleichung (19) mit $f(t_n, \tau_n)$ bezeichnet werden. Wenn das Glied $f(t_n, \tau_n)$ eine zu vernachlässigende Grösse ist, so liefert die Gleichung (19a) somit eine theoretische Ableitung des von Hrn. Moll aus seinen Beobachtungen gefundenen Gesetzes, dass die Zeitabstände der einzelnen elementaren Funken in geometrischer Progression anwachsen.[1]) Die periodischen Abweichungen von dem Gesetze sind auch von Hrn. Moll beobachtet worden, und da diese Arbeit überdies viele Thatsachen ergiebt, die zur Bestätigung

1) T. Moll, Bih. till K. Sv. Vet. Akad. Handl. **12.** 1886.

der obigen Theorie dienen, so will ich davon einen kurzen Auszug liefern.

Seine Versuche wurden mit einer der Feddersen'schen ähnlichen Versuchsanordnung ausgeführt, die sich hauptsächlich durch Vertauschung des rotirenden Spiegels mit einer rotirenden Scheibe, die mit lichtempfindlichem Papier bekleidet worden war, von der von Feddersen benutzten Anordnung unterschied. Bei zweckmässiger Geschwindigkeit der rotirenden Scheibe wurden somit die einzelnen Funken photographisch aufgenommen, und die Zwischenzeiten der Funken waren mit den entsprechenden Kreisbogen zwischen den Lichtabdrücken auf dem Papiere proportional. Bei jedem einzelnen Unterbrechen des primären Stromes wurde eine Reihe von den dabei erzeugten elementaren Funken auf einem Papiere aufgenommen. Ich entnehme aus der Arbeit des Hrn. Moll folgenden Bericht über die Versuchsresultate:

„Die photographischen Abdrücke zeigen alle *ein Anwachsen der Zeitabstände der einzelnen Funken gegen das Ende der Entladung.* Dies gilt auch bezüglich der einzelnen Funken, die einer stillen Entladung nachfolgen. *Insbesondere bei den letzten Abständen ist das Anwachsen sehr beträchtlich*, und der letzte Abstand ist nicht selten mehr als doppelt grösser als der nächst vorausgehende."

„Bei niedriger Zahl der Funken (<10) wachsen die Abstände im allgemeinen stetig vom Anfang bis zum Ende der Entladung. Bei grösserer Funkenzahl ist es nicht so; die einzelnen Zeitabstände schwanken dann um einen wachsenden Mittelwert hin und her und erst nach dem Verlauf einer Anzahl elementarer Funken nehmen die Zeitabstände stetig zu. Ein hauptsächlicher Grund dieses Betragens liegt darin, dass die Funken nicht demselben Weg von einer Elektrode zur anderen folgen. Die wahrscheinlich sehr beträchtlichen Abweichungen, die davon abhängen, verbergen das Gesetz, nach welchem die Zeitabstände folgen, welches jedoch, weil diese Abweichungen ganz zufällig sind, aus einer grösseren Zahl von Entladungen hervorgehen muss, wodurch man das bei allen Gemeinschaftliche erhalten kann. Eine solche Vergleichung hat jedoch keinen Aufschluss geliefert. Am meisten

wachsen die ersten Zeitintervalle bis sie ein Maximum beim zweiten oder (obwohl seltener) beim dritten (5 Fälle von 27, wo die ersten Abstände abnehmen, machen eine Ausnahme) erreichen, und nehmen dann bis zu einem Minimum ab. Nur in den Reihen, die mehr als 20 einzelne Funken enthalten, finden mehrere Maxima und Minima statt. Es ist jedoch nicht möglich, zu entscheiden, ob dieses Betragen von gesetzmässigen Schwankungen der zufliessenden Elektricität abhängt."

„Die Beziehung zwischen dem Zeitabstande zwei aufeinander folgender elementarer Funken (τ) und der Zeit vom ersten Funken (t) habe ich mittels der Gleichung

$$\tau = k \, . \, \varepsilon^{a t}$$

darzustellen versucht. Zufolge der Proportionalität der Zeitintervalle mit den Bogen auf den photographischen Aufnahmen kann man bei Berechnung der Beobachtungen statt der obigen Gleichung die Beziehung

$$y = c \, \varepsilon^{\beta x}$$

benutzen, wo y den Bogen, welcher der Zeit τ entspricht und x den der Zeit t zugehörigen Bogen bedeuten. Die Constanten c und β wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, und die dabei berechneten Werte von y stimmten mit den beobachteten ziemlich gut überein. Die letzten Abstände nahmen jedoch viel schneller als die Ordinaten y der Curve zu und demgemäss wurden bei der Berechnung die drei oder vier letzten Bogen vernachlässigt."

„Die Tab. 10 enthält die aus den Reihen 41a und 41b beobachteten und berechneten Werte der Bogen y und ihre Differenzen."

„Die Constanten c und β einmal berechnet, erhält man lediglich k und α. Wenn w die Zeitdauer einer Umdrehung der Scheibe bezeichnet, so ist

$$k = \frac{w c}{360} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\beta . 360}{w}.$$

„Aus dem Versuche 41a ergab sich $k = 0{,}000324$ und $\alpha = 64{,}6$ und bei 41b $k = 0{,}000378$ und $\alpha = 50{,}1$."

Tabelle 10.

Photographische Aufnahme 41 a					Photographische Aufnahme 41 b				
y beob.	Mittelwert *y*	*x*	*y* ber.	Diff.	*y* beob.	Mittelwert *y*	*x*	*y* ber.	Diff.
6,50					5,40				
	6,68	6,50	6,77	+ 0,09		5,40	5,40	5,28	−0,12
6,85					5,40				
	7,65	13,35	7,13	− 0,52		5,88	10,80	5,53	−0,[illegible]
8,45					6,35				
	7,45	21,80	7,59	+ 0,14		5,95	17,15	5,85	−0,1[illegible]
6,45					5,55				
	7,75	28,25	7,97	+ 0,22		5,48	22,70	6,13	+0,65
9,05					5,40				
	8,68	37,30	8,42	− 0,26		6,08	28,10	6,42	+0,34
8,30					6,75				
	8,88	45,60	9,07	+ 0,19		6,70	34,85	6,81	+0,11
9,45					6,65				
	9,58	55,05	9,73	+ 0,15		7,30	41,50	7,21	−0,0[illegible]
9,70					7,95				
	9,55	64,75	10,46	+ 0,91		8,58	49,45	7,73	−0,85
9,40					9,20				
	11,43	74,15	11,22	− 0,21		8,20	58,65	8,37	+0,1[illegible]
13,45					7.20				
	13,40	87,60	12,41	− 0,99		8,78	65,85	8,90	+0,1[illegible]
13,35					10,35				
	13,58	100,95	13,71	+ 0.13		12,53	76,20	9,74	−2,7[illegible]
13,80					14,70				
	14,08	114,75	15,20	+ 1,12		13,00	90,90	11,05	−1,9[illegible]
14,35					11,30				
	15,23	129,10	16,91	+ 1,68		17,20	102,20	12,19	−5,0
16,10					23,10				
	18,43	145,20	19,07	+ 0,65					
20,75									
	32,48	165,95	21,06	−11,42					
44,20									

„Weil es zu erwarten ist, dass die Eigentümlichkeiten der Entladungsvorgänge besonders durch *k* und *α* ausgezeichnet werden — *k* bedeutet ja den Anfangswert der Zeitabstände, und *α* misst das Ansteigen der Curve —, so habe ich diese Constanten bei einer grösseren Anzahl von Reihen berechnet. Um Zeit und Mühe zu ersparen, wurde bei der Berechnung von *c* und *β* nur ein Teil der zugehörigen Werte von *x* und *y*, jedoch immer wenigstens vier, die unter den wahrscheinlichsten ausgewählt wurden, benutzt. In der obigen Tabelle sind jedoch die Werte von *α* nicht aufgenommen worden, weil sie, selbst bei Versuchen, die unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt worden sind, allzu sehr variiren. Auch *k* zeigt ziemlich grosse Variationen, jedoch kleiner als *α*."

Wie aus der Tab. 10 des Hrn. Moll hervorgeht, ist es ihm bei Verwendung der Mittelwerte zwei aufeinander folgender

Zeitabstände ganz gut gelungen, die Berechnung der Curve $y = c \cdot \varepsilon^{\beta x}$ unabhängig von den periodischen Schwankungen durchzuführen. Seine Constante α ist diejenige, die in unseren Ableitungen (19) mit γ bezeichnet worden ist, und aus den von Hrn. Holmberg gemessenen Constanten des Inductoriums ergiebt sich

$$\gamma = \frac{W_2}{L_2} = \frac{46594}{885} = 52{,}7.$$

Die aus den oben angeführten Reihen 41a und 41b berechneten Werte 50,1 und 64,6 scheinen einem solchen Wert wie 52,7 nicht zu widersprechen, wenn sie auch auf Fehlerquellen bei den Beobachtungen deuten. Diese zwei Reihen sind ja unter denselben oder scheinbar denselben Versuchsbedingungen erhalten worden, sie sind jedoch ganz verschieden. Daraus ergiebt sich, dass eine oder mehrere Fehlerquellen, die dem Beobachter unbekannt waren, die Beobachtungen beeinflusst haben. So war z. B. der primäre Condensator, dessen Capacität zwar 2,58 Mikrofarad betrug, jedoch nicht hinlänglich gross, um den Oeffnungsfunken sicher beseitigen zu können. Ferner ist es nicht gleichgültig, ob die Funkenstrecke vor dem Versuche in Ruhe gelassen worden, oder ob sie bei einer vorigen Ladung excitirt worden ist. Am besten lässt man den Apparat vor dem Versuche eine Zeit lang unter der beim Versuche zu benutzenden Versuchsanordnung spielen, um somit ein den Entladungen entsprechendes Entladungsfeld im voraus zu erzeugen.

Obwohl diese Vorsichtsmaassregeln, die zur Zeit dieser Arbeit unbekannt waren, nicht beachtet worden sind, so stimmen die oben beschriebenen Erscheinungen ganz gut mit den Gleichungen (19) überein. Bei kleinerer Funkenzahl, d. h. bei verhältnismässig grossem Abstande der Elektroden und demzufolge grossem Funkenpotential, ist der Factor $\varepsilon^{(\gamma - \alpha) t_n}$ klein gegenüber $\varepsilon^{\gamma t_n}$, denn das Verhältnis

$$\varepsilon^{(\gamma - \alpha) t_n} : \varepsilon^{\gamma t_n} = \varepsilon^{-\alpha t_n}$$

wächst mit der Zeit t_n, und die periodischen Schwankungen werden dabei nicht bemerkbar, und aus demselben Grunde können die periodischen Schwankungen bei grösserer Funkenzahl nur bei den ersten Funken beobachtet werden. Nach

den Gleichungen (19) hängen die periodischen Schwankungen der Zeitabstände zusammen mit der Schwingungsdauer

$$T = \frac{2\pi}{\beta} = 2\pi\sqrt{L_1 C_1\left(1 - \frac{M^2}{L_1 L_2}\right)},$$

und beim Einsetzen der auf p. 443 angegebenen Constanten erhält man $T = 0{,}000\,898$.

Wenn die sieben ersten Zeitabstände aus den beobachteten Bogen y in der Reihe 41a, Tab. 10, berechnet werden, so ergiebt sich

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 0{,}000\,325 \\ \tau_2 &= 0{,}000\,343 \\ \left.\begin{aligned}\tau_3 &= 0{,}000\,423 \\ \tau_4 &= 0{,}000\,323\end{aligned}\right\} & \quad \tau_3 + \tau_4 = 0{,}000\,746 \\ \left.\begin{aligned}\tau_5 &= 0{,}000\,453 \\ \tau_6 &= 0{,}000\,415\end{aligned}\right\} & \quad \tau_5 + \tau_6 = 0{,}000\,868 \\ \tau_7 &= 0{,}000\,473 \end{aligned}$$

und der Zeitabstand zwischen zwei Maxima ist somit in dieser Reihe ein wenig kleiner als die aus den Constanten des Inductoriums berechnete Schwingungsdauer 0,000898. Bei kleinerem Abstande der Elektroden folgen die Funken schneller aufeinander, und es ist leicht einzusehen, dass man z. B. drei Zeitabstände zwischen zwei Maxima erhalten kann, wenn der Abstand zwei aufeinander folgender Maxima sich der Oscillationsdauer nähert.

Leider sind die Werte von α in allen übrigen Tabellen in der oben erwähnten Arbeit ausgelassen worden, und dasselbe gilt auch in den meisten Fällen von k, wogegen der Mittelwert aller Zeitabstände aufgenommen worden ist. Dieser Mittelwert ist jedoch sehr wenig brauchbar, da derselbe zum Beispiel durch das Ausbleiben des letzten Funkens sehr viel vermindert wird, und deswegen zufällig variirt.

Folgende Gesetze werden von Hrn. Moll für diesen Mittelwert aufgestellt:

1. *Der Mittelwert der Zeitabstände wächst mit wachsendem Elektrodenabstande,*
2. *nimmt mit wachsender Stromstärke ab, und*
3. *wächst mit steigender Capacität des secundären Kreises.*

Wenn wir in der Gleichung (19a) das periodische Glied vernachlässigen, und die Werte von B_0 und γ in (7), (10) und (12) einsetzen, so ergiebt sich annäherungsweise

$$\tau_n = \frac{L_2 C_2 (E_0 - V_0)}{M i_0} \cdot \frac{\beta^2 + (\alpha - \gamma)^2}{\beta^2 + (\alpha - \gamma) \frac{W_1}{L_1 \Delta}} \cdot \varepsilon^{\gamma t_n}, \tag{19b}$$

wo der α, β und γ enthaltende Bruch nahezu 1 ist. Es ergiebt sich somit, dass jedes einzelne Zeitintervall τ_n mit der zur Entladung erforderlichen Potentialdifferenz, d. h. mit der Länge der Funkenstrecke, wächst, der secundären Capacität gerade proportional und der Stromstärke umgekehrt proportional ist, und dasselbe muss demnach von dem Mittelwerte gelten.

Die Moll'sche Constante k ist somit

$$k = \frac{L_2 C_2 . (E - V_0)}{M i_0}, \tag{20}$$

und wenn nur die Stromstärke i_0 des primären Stromes geändert wird, so soll demgemäss $k i_0$ constant sein. Moll giebt in seiner Tab. 6 folgende Werte von k und i_0 an, welche die Constanz des Productes $k i_0$ zu bestätigen scheinen, und welche hier angeführt werden sollen:

i_0	k	$k . i_0 . 10^{-4}$	Zahl der Beobachtungen
5,37	0,000320	17	3
4,60	0,000402	18	3
4,16	0,000423	18	3
3,91	0,000519	20	1

Die Tab. 1 in der Arbeit des Hrn. Moll enthält ebenfalls einige Werte von k und ihre Beziehung zu dem Funkenpotential $E_0 - V_0$. Wenn wir die Beziehung des Funkenpotentials zur Funkenlänge λ durch die Gleichung

$$E_0 - V_0 = a + b\lambda$$

darstellen, was mit der Berechnung des Hrn. Chrystal[1]) aus den Versuchen des Hrn. Baille übereinstimmt, so ergiebt sich aus der Gleichung (20)

$$\frac{dk}{d\lambda} = \frac{L_2 C_2}{M i_0} . b,$$

1) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität (IV) 2. p. 657. 1885.

wenn $E_0 - V_0$ mit $a + b\lambda$ ersetzt wird. Zu den aus der Tab. 1 des Hrn. Moll angeführten Werten fügen wir die berechneten Werte von $dk/d\lambda$ zu, und es stimmen ja diese Werte mit der Constanz des Differentialquotienten $dk/d\lambda$ ganz gut überein:

λ in Millimetern	k	$\frac{dk}{d\lambda}$	Zahl der Beobachtungen
0,50	0,000286		1
		0,000260	
0,75	0,000351		2
		0,000288	
1,00	0,000423		3
		0,000280	
1,50	0,000563		3
		0,000210	
2,00	0,000668		2
		0,000244	
2,50	0,000790		1

Eine weitere Bestätigung der Theorie kann man aus dieser Arbeit nicht erhalten; die dabei benutzte Methode scheint indessen viel zu versprechen und ich habe daher eine Wiederholung dieser Versuche mit einigen Abänderungen vorgenommen. Leider habe ich kein Inductorium gefunden, bei welchem die Beseitigung des Oeffnungsfunkens erreicht werden konnte, und wurde ich daher genötigt, mir ein Kohl'sches Inductorium zu verschaffen.

(Eingegangen 4. September 1900.)

5. *Constanz oder Inconstanz des Funkenpotentiales;*
von K. R. Johnson.

In einer früher veröffentlichten Arbeit[1]) sind von Hrn. Jaumann einige Thatsachen, die vorzüglich die Inconstanz des Funkenpotentiales zu beweisen scheinen, dargelegt worden. Dadurch wurde die Ansicht, dass die zur Entladung nötige Potentialdifferenz nur von der Form, dem Abstande und Materiale der Elektroden wie von der Natur des Dielectricums bestimmt werden sollte, widerlegt, indem die zeitliche Aenderung des Entladungsfeldes, nach Hrn. Jaumann, eine wesentliche Entladungsbedingung sein sollte. Die erwähnte Arbeit hat jedoch nur Widerspruch gefunden, und zwar ist man bei den polemischen Arbeiten, die seitdem über diesen Gegenstand veröffentlicht worden sind, von den einfachen Entladungsvorgängen, die bei den üblichen Versuchsanordnungen stattfinden, zu verwickelten Anordnungen, die einen entscheidenden Ausspruch nicht liefern können, geführt worden. Dabei sind dieselben Erscheinungen einerseits für und andererseits wider die von Hrn. Jaumann behauptete Meinung hervorgehoben worden, und dieser Umstand darf wohl hinsichtlich dieser Vorgänge eher als ein Zeugnis der Unsicherheit, als ein Beweis für irgend eine der oben erwähnten Ansichten betrachtet werden. Vorliegende Arbeit beabsichtigt nur einige Einwände, die gegen die oben erwähnte Arbeit hervorgehoben worden sind, zu widerlegen, und es soll daher nur die Entladung, wie sie bei der üblichen Versuchsanordnung vorkommt, in Betracht gezogen werden.

Das Vorhandensein sehr schneller Oscillationen bei der Ladung mittels einer statischen Maschine.

Es wird von den Vertretern der Constanz des Funkenpotentiales hervorgehoben, dass die Anwesenheit gesetzmässiger

---

1) G. Jaumann, Wied. Ann. **55.** p. 656. 1895.

Oscillationen bei der Ladung nicht bewiesen werden kann.[1]) Ihr Vorhandensein ist jedoch schon längst nachgewiesen worden, wie aus folgendem Versuche, welcher von Faraday[2]) ausführlich beschrieben worden ist, hervorgeht.

„... Wollaston benutzte als Elektroden mit Glas gut ausgekleidete Drähte, von denen nur die Spitzen der Drähte nackt geliefert wurden, und beim Eintauchen dieser Elektroden im Wasser fand er, dass das Wasser von dem Strome einer statischen Maschine bei Beseitigung der Funkenentladung zerteilt wurde, und dass von jeder Spitze ein Gasstrom aufstieg, welcher demjenigen von einer Batterie ähnlich war und ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff lieferte. Wollaston bemerkt jedoch, dass die Wirkung nicht mit derjenigen einer Batterie übereinstimmt, denn es wird sowohl Sauerstoff als Wasserstoff an *jeder* Elektrode entwickelt; . . . . .“

„Dies ist nur eine Wiederholung eines Versuches, welcher von Pearson im Jahre 1797 und von Paets van Troostwyk und Deiman 1789 oder früher angestellt wurde.“

Der Bericht Faraday's enthält ferner, dass die Gasentwickelung an jeder Elektrode unabhängig von der anderen stattfindet, was dadurch dargelegt wird, dass die Gasentwickelung von einer Elektrode beim Ersetzen der anderen mit einem nackten Drahte oder mit dem Finger jedoch unverändert stattfindet. Ferner wird die Gasentwickelung bei Parallelschaltung einer Funkenstrecke gesteigert, und dies um so mehr, je grösser die Funkenlänge ist.

Zu obigem will ich nur aus eigener Erfahrung hinzufügen, dass auch nach dem Unterbrechen der Leitung durch Aufhängen der einen Wollaston'schen Spitzenelektrode auf den zugehörigen Conductor die Gasentwickelung von der übrigen im Wasser gelieferten Elektrode jedoch fortwährend besteht.

Aus den oben erwähnten Thatsachen geht hervor, dass die Gasentwickelung von den Potentialschwankungen der Elektroden herrühren muss, wobei eine abwechselnde Strömung

1) Vgl. z. B. J. Precht, Wied. Ann. **66.** p. 1022. 1898.

2) M. Faraday, Exp. Res. I. Art. p. 327—329. 1849.

von der Elektrode zum Wasser und umgekehrt stattfinden muss. Die elektromotorische Gegenkraft bei Zerlegung von Wasser bei constantem Strome wird von den Herren Koch und Wüllner zu etwa 3,8 Volt geschätzt, und man kann daraus schliessen, dass die Potentialschwankungen mehr als 7,6 Volt betragen müssen. Das Vorhandensein einer Wellenbewegung kann schwerlich von irgend einem, der die oben beschriebene Erscheinung beobachtet hat, bezweifelt werden.

Die Unabhängigkeit des Funkenpotentiales von der Capacität der Leydener Flasche.

Es wurde von Hrn. Jaumann in seiner Arbeit die Schlussfolgerung gezogen, dass die Capacität der Leydener Flasche die zeitliche Aenderung des Potentiales abschwächen und dadurch ein Erhöhen des Entladungspotentiales bewirken sollte. Nach Hrn. Heydweiller[1]) ist jedoch das Entladungspotential von der Capacität der Leydener Flasche beinahe unabhängig. Beim Unterbrechen der Verbindung der einen Belegung mit der Erde wurden von letzterem etwa dieselben Entladungspotentiale erhalten, nur mit dem Unterschied, dass dabei die Einzelbeobachtungen voneinander sehr abwichen. Eine nähere Betrachtung der Vorgänge im Conductor ergiebt jedoch, dass die von der Capacität erwartete Dämpfung des Differentialquotienten dE/dt nicht bestätigt wird. Dies wird lediglich aus einem einfachen Beispiele ersichtlich.

Es wird vorausgesetzt, dass die zur Funkenentladung erforderliche Elektricitätsmenge von einer Holtz'schen Maschine geliefert wird. Der eine, zur Erde abgeleitete Conductor ist mit einer Kugel des Funkenmikrometers verbunden. Vom Saugkamme des zweiten Conductors führt ein Kupferdraht zum Funkenmikrometer und ein genau gleicher Draht zur Leydener Flasche und zum Elektrometer. Diese Drähte haben denselben Widerstand W und denselben Coefficienten der Selbstinduction L. Es sei C_0 die Capacität des Saugkammes, C_1 diejenige der Mikrometerkugel und C_2 die der Leydener Flasche. Die Stromstärke im Verbindungsdrahte $C_0\,C_1$ zur Zeit t sei i_1 und die Stromstärke im Drahte $C_0\,C_2$ sei i_2. Es wird voraus-

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 218. 1893.

gesetzt, dass dem Saugkamme plötzlich eine Elektricitätsmenge Q_0 zur Zeit $t = 0$ erteilt wird, und das Potential des Saugkammes zur Zeit t bezeichnen wir mit V_0, die Potentiale der Mikrometerkugel und der Leydener Flasche mit V_1 und V_2. Daraus erhält man folgende Bewegungsgleichungen:

$$(1)\quad \begin{cases} L\dfrac{d i_1}{d t} + W i_1 = V_0 - V_1, \\ L\dfrac{d i_2}{d t} + W i_2 = V_0 - V_2, \\ i_1 = C_1 \dfrac{d V_1}{d t} \\ i_2 = C_2 \dfrac{d V_2}{d t}, \\ i_1 + i_2 = - C_0 \dfrac{d V_0}{d t}, \end{cases}$$

welche freilich nicht den wirklichen Vorgängen entsprechen, denn diese rühren von einer Summation mehrerer solcher Bewegungen her. Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich bei Eliminiren von i_1 und i_2:

$$(2)\quad \begin{cases} L C_1 \dfrac{d^2 V_1}{d t^2} + W C_1 \dfrac{d V_1}{d t} + V_1 = V_0, \\ L C_2 \dfrac{d^2 V_2}{d t^2} + W C_2 \dfrac{d V_2}{d t} + V_2 = V_0, \\ C_0 \dfrac{d V_0}{d t} + C_1 \dfrac{d V_1}{d t} + C_2 \dfrac{d V_2}{d t} = 0. \end{cases}$$

Beim Integriren der letzten Gleichung erhält man

$$(3)\quad C_0 V_0 + C_1 V_1 + C_2 V_2 = \text{const.} = Q_0,$$

wenn die statische Elektricität des Systems vernachlässigt wird. Beim Eliminiren von V_0 ergiebt sich

$$(4)\quad \begin{cases} L \dfrac{d^2 V_1}{d t^2} + W \dfrac{d V_1}{d t} + V_1 \left(\dfrac{1}{C_0} + \dfrac{1}{C_1}\right) + \dfrac{C_2 V_2}{C_0 C_1} = \dfrac{Q_0}{C_0 C_1}, \\ L \dfrac{d^2 V_2}{d t^2} + W \dfrac{d V_2}{d t} + V_2 \left(\dfrac{1}{C_0} + \dfrac{1}{C_2}\right) + \dfrac{C_1 V_1}{C_0 C_2} = \dfrac{Q_0}{C_0 C_2}. \end{cases}$$

Wenn die Beziehung $u = V_2 + x V_1$ eingeführt wird, und die Gleichungen (4), nach vormaligem Multipliciren der ersten Gleichung mit x, addirt werden, so ergiebt sich

$$(5)\quad L \frac{d^2 u}{d t^2} + W \frac{d u}{d t} + k \,.\, u = \frac{Q_0}{C_0}\left(\frac{x}{C_1} + \frac{x}{C_2}\right),$$

nn k und x die Bedingungsgleichungen

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{x}{C_0} + \frac{x}{C_1} + \frac{C_1}{C_0 C_2} = k x, \\ &\frac{x C_2}{C_0 C_1} + \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_2} = k \end{aligned}\right.$$

üllen. Die Wurzeln der Bedingungsgleichungen sind

$$\left.\begin{matrix} x_1 \\ x_2 \end{matrix}\right\} = \frac{C_0}{2 C_2} \cdot \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) \pm \frac{1}{2 C_2} \cdot \sqrt{C_0^2 \cdot \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right)^2 + 4 C_1^2}$$

d

$$\text{a)} \quad \left.\begin{matrix} k_1 \\ k_2 \end{matrix}\right\} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{2 C_1} + \frac{1}{2 C_2} \pm \frac{1}{2 C_0 C_1} \cdot \sqrt{C_2^2 \cdot \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right)^2 + 4 C_1^2}.$$

Die Differentialgleichung (5) hat zwei Lösungen, die durch Hülfsgleichung

$$L z^2 + W z + k = 0$$

stimmt werden. Wenn der grössere Wert k_1 aus (7a) in eichung (8) eingesetzt wird, so erhält man als zugehörige urzeln zwei complexe Zahlen, die wir kurz mit $-\alpha \pm \beta i$ zeichnen. Die dem kleineren Werte k_2 entsprechenden urzeln werden mit $-\alpha \pm \gamma$ bezeichnet. Die Lösungen der fferentialgleichung sind folgende:

$$\left\{\begin{aligned} u_1 &= V_2 + x_1 V_1 = \frac{Q_0}{k_1 C_0} \cdot \left(\frac{x_1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right) \\ &\quad + \varepsilon^{-\alpha t}[A_1 \cos \beta t + A_2 \sin \beta t], \\ u_2 &= V_2 + x_2 V_1 = \frac{Q_0}{k_2 C_0} \cdot \left(\frac{x_2}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right) \\ &\quad + \varepsilon^{-\alpha t}[B_1 \varepsilon^{\gamma t} + B_2 \varepsilon^{-\gamma t}]. \end{aligned}\right.$$

Berücksichtigt man, dass die Anfangsbedingungen

$$V_1 = 0, \qquad V_2 = 0, \qquad i_1 = 0 \quad \text{und} \quad i_2 = 0$$

l, so erhält man für die Integrationsconstanten folgende rte:

$$A_2 = \frac{\alpha}{\beta} \cdot A_1, \qquad A_1 = -\frac{Q_0}{k_1 C_0}\left(\frac{x_1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right),$$

$$B_2 = -\frac{\alpha - \gamma}{\alpha + \gamma} \cdot B_1, \quad B_1 = -\frac{Q_0}{k_2 C_0} \frac{\alpha + \gamma}{2 \gamma}\left(\frac{x_2}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right).$$

Beim Einsetzen dieser Werte in den Gleichungen (9) und Subtrahiren ergiebt sich

$$(10)\left\{\begin{aligned}(x_1 - x_2)\,V_1 = Q_0 \cdot \frac{k_1 - k_2}{k_1\,k_2\,C_2^2} \\ - \frac{Q_0}{C_2}\left(1 - \frac{1}{k_1\,C_2}\right)\varepsilon^{-\alpha t}\left(\cos\beta t + \frac{\alpha}{\beta}\sin\beta t\right) \\ + \frac{Q_0}{C_2}\cdot\left(1 - \frac{1}{k_2\,C_2}\right)\cdot\frac{\alpha+\gamma}{2\gamma}\cdot\varepsilon^{-\alpha t}\left[\varepsilon^{\gamma t} - \frac{\alpha-\gamma}{\alpha+\gamma}\cdot\varepsilon^{-\gamma t}\right],\end{aligned}\right.$$

wenn man dabei die Gleichungen (6) berücksichtigt.

Wenn die Capacität der Leydener Flasche C_2 sehr gross gegenüber C_0 und C_1 ist, so kann man $1/k_1\,C_2$ und $1/k_2\,C_2$ neben 1 vernachlässigen. Ferner erhält man annäherungsweise

$$x_1 - x_2 = \frac{1}{C_2}\cdot\sqrt{C_0^2 + 4\,C_1^2}$$

und

$$\frac{k_1 - k_2}{k_1\,k_2\,C_2^2} = \left(\frac{1}{C_2^2}\cdot\sqrt{C_0^2 + 4\,C_1^2}\right) = \frac{\sqrt{C_0^2 + 4\,C_1^2}}{C_2^2}\,.$$

Aus der Gleichung (10) ergiebt sich somit

$$(11)\left\{\begin{aligned}V_1 = \frac{Q_0}{C_2} - \frac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4\,C_1^2}}\cdot\varepsilon^{-\alpha t}\left(\cos\beta t + \frac{\alpha}{\beta}\sin\beta t\right) \\ + \frac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4\,C_1^2}}\cdot\varepsilon^{-\alpha t}\cdot\frac{\alpha+\gamma}{2\gamma}\cdot\left(\varepsilon^{\gamma t} - \frac{\alpha-\gamma}{\alpha+\gamma}\cdot\varepsilon^{-\gamma t}\right).\end{aligned}\right.$$

Es geht somit hervor, dass zur Zeit $t = \infty$ der Mikrometerkugel ein Potential Q_0/C_2 (oder ohne Annäherung $Q_0/C_0 + C_1 + C_2$) erteilt worden ist. Wird dieselbe Elektricitätsmenge Q_0 von Zeit zu Zeit wieder dem Saugkamme erteilt, so folgt, dass dem Conductor dabei ein Potential $\Sigma\,Q_0/C_2$ allmählich erteilt wird. Das Potential Q_0/C_2 ist jedoch verschwindend klein gegenüber den Potentialschwankungen der schwingenden Bewegung, deren Amplitude $Q_0/\sqrt{C_0^2 + 4\,C_1^2}$ sehr gross ist. Daher muss auch bei dem oben erwähnten elektrolytischen Versuche die von den Potentialdifferenzen Q_0/C_2 bewirkte Strömung ohne nennenswerten Einfluss neben den periodischen Potentialschwankungen sein, und das eigentümliche Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an derselben Elektrode ist aus der Gleichung (11) eine unmittelbare Folge. Die unbedachte Schlussfolgerung des Hrn. Jaumann, nach welcher die schwingende Bewegung von der Leydener Flasche gedämpft

'den sollte, wird nicht von der Gleichung (11) bestätigt; Schwingungsamplitude ist ja von der Capacität C_2 unab- gig. Wird jedoch die Capacität der Leydener Flasche so, es von Hrn. Heydweiller[1]) gemacht worden ist, ver- dert, so tritt statt der Exponentialglieder in der letzten ichung (9) eine zweite schwingende Bewegung hinzu und Glied Q_0 / C_2 in (11) wird dabei verhältnismässig gross, Potential steigt schnell auf, und die Einzelbeobachtungen 'den daher unsicher.

Ein bemerkenswerter Umstand bei der Gleichung (11) ist, s sie auch für $C_2 = \infty$ gelten muss, und dass somit die wingungen in dem zur Erde abgeleiteten Conductor auch tehen müssen. Diese Schlussfolgerung kam mir zwar etwas dächtig vor; jedoch bei Wiederholung der oben erwähnten rsuche mit den Wollaston'schen Spitzeenlektroden, wobei eine Conductor der Holtz'schen Maschine mit den Gas- l Wasserleitungen verbunden wurde, fand eine Gasentwicke- g an der Elektrode des zur Erde abgeleiteten Conductors :h fortwährend statt. Es kann daher kein Zweifel darüber stehen, dass die wirklichen Vorgänge mit der Theorie eine 'aige Uebereinstimmung zeigen müssen.

Aus der Gleichung (11) lässt sich die Stromstärke i_1 leicht eiten; man erhält

$$)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{i_1}{C_1} = \frac{d V_1}{d t} &= \frac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4 C_1^2}} \cdot \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\beta} \cdot \varepsilon^{-\alpha t} \sin \beta t \\ &- \frac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4 C_1^2}} \cdot \frac{\alpha^2 - \gamma^2}{2 \gamma} \cdot \varepsilon^{-\alpha t} (\varepsilon^{\gamma t} - \varepsilon^{-\gamma t}). \end{aligned}\right.$$

Wie oben bemerkt wurde, hängt die Entladung von einem :ential, das durch Summation der einzelnen Glieder, die in ichung (11) dargestellt worden sind, erhalten wird, ab, und zugehörige Stromstärke oder die zugehörige zeitliche Aende- g des Potentiales rührt ebenfalls von einer Summation der Gleichung (12) dargestellten Glieder her. Da jedoch diese nmation zu Gleichungen derselben Form, wie die der ein- ıen Glieder führt, so können wir die in (11) und (12) dar- tellten Gleichungen unmittelbar verwenden, nur mit dem

1) A. Heydweiller, l. c.

Unterschiede, dass Q_0/C_2 in (11) von dem Entladungs
tiale E ersetzt wird.

Ferner sind die Entladungsbedingungen nicht siche
gestellt worden. Zwar wird, nach Hrn. Jaumann, di
ladung von der Grösse $E(dE/dt)$ oder $V_1(dV_1/dt)$ be
nach Faraday hängt dagegen die Entladung von der Ene
ab. Diese Grössen sind, wie oben ersichtlich ist, nur b
Constante C_1 verschieden.

Betrachten wir nun den Fall, wo E in dem aus
chung (11) erhaltenen Werte

$$V_1 = E - \frac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4C_1^2}} \cdot \varepsilon^{-\alpha t}\left(\cos\beta t + \frac{\alpha}{\beta}\sin\beta t\right)$$

sehr gross gegenüber der Amplitude $Q_0/\sqrt{C_0^2 + C_1^2}$ ist, so
dass die Grösse Ei nahezu bei dem Maximumwerte der S
stärke i ein Maximum erreicht, und wenn nur das perio
Glied in (12) in Betracht kommt, so ergiebt sich

$$(13)\quad \begin{cases} (E_1 i_1)_{\max} = \dfrac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4C_1^2}} \cdot \varepsilon^{-\frac{\alpha}{\beta}\operatorname{arctg}\frac{\beta}{\alpha}} \cdot \dfrac{\beta}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}} \\ \left[E - \dfrac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4C_1^2}} \cdot \varepsilon^{-\frac{\alpha}{\beta}\operatorname{arctg}\frac{\beta}{\alpha}} \cdot \dfrac{2\alpha}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}\right]. \end{cases}$$

Ist die Funkenlänge λ dem Maximum von $V_1 i_1$ ode
$V_1(dV_1/dt)$ proportional, so ergiebt sich

$$(\lambda \text{ oder}) \frac{\lambda}{C_1} = \frac{kQ_0}{\sqrt{C_0^2 + 4C_1^2}} \cdot \varepsilon^{-\frac{\alpha}{\beta}\operatorname{arctg}\frac{\beta}{\alpha}} \cdot \frac{\beta}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}$$
$$\left[E - \frac{Q_0}{\sqrt{C_0^2 + 4C_1^2}} \cdot \varepsilon^{-\frac{\alpha}{\beta}\operatorname{arctg}\frac{\beta}{\alpha}} \cdot \frac{2\alpha}{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}}\right],$$

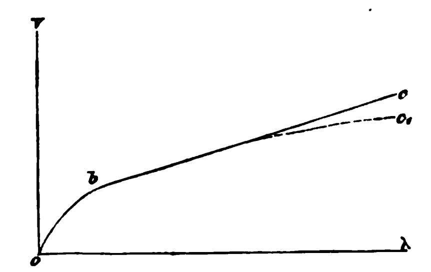
oder kurz

$$(14)\qquad \lambda = \frac{1}{b}(E - a), \quad E = a + b\lambda,$$

wo a und b nur von den Constanten des Leiters und v
Spitzenwirkung des Saugkammes abhängen. Die Gleichu
ist von Hrn. Chrystal aus den Beobachtungen des Hrn. l
abgeleitet worden.[1]) Diese Formel gilt nur für den Fal
E gross gegenüber den Schwankungen des Potentiales is

1) Vgl. G. Wiedemann's Elektricität IV. 2. p. 657. 1885;
6. p. 881. 1882.

leinerer Funkenlänge, wo die Schwankungen von vor-
nder Bedeutung sind, ist folglich das Entladungspotential E
r als das aus (14) berechnete. Im allgemeinen wird die
hung zwischen der Funkenlänge λ und dem Entladungs-
tiale E durch eine Curve abc, die aus einer Geraden bc und
gekrümmten Linie ab besteht, charakterisirt (vgl. Figur).
h ist am oftesten die Gerade bc durch eine schwach ge-
mte Curve bc_1 vertreten, was wohl davon kommt, dass die
ichter der Scheibe der Holtz'schen Maschine eine etwas
ere Umdrehungsgeschwindigkeit bei höheren Entladungs-
tialen gegeben haben. Diese Abweichungen von der



len bc sind jedoch immer unbedeutend. Nach der Jau-
ı-Faraday'schen Anschauung hängt die Gerade bc von
Jmstande ab, dass die Potentialschwankungen klein neben
statischen Potentiale sind, während dagegen beim ge-
mten Teile der Curve ab die Potentialschwankungen über
statischen Potentiale walten und das letztere daher nicht
inem vollen Betrage kommt.

Es war eigentlich nur meine Absicht, die beiden oben
ochenen Einwände gegen die Jaumann'sche Entladungs-
gung zu erläutern; wenn ich jedoch die oben dargestellten
ssfolgerungen über die Entladungsvorgänge nicht zurück-
ı konnte, obwohl sämtliche Beobachtungen sehr wenig
er entscheiden lassen und nicht einmal einen Ausspruch
hen den beiden möglichen Entladungsbedingungen Ei und
$/dt$) zugeben, so bin ich genötigt, an die unsicheren
ıssetzungen, die der Formel (14) zur Grundlage dienen,
innern. Es ist wohl ersichtlich, dass die Vorgänge
r Funkenstrecke nicht unmittelbar von den Vorgängen
nductor abhängen, und dafür können bedeutende Fehler

bei einem Versuche, eine Beziehung der Funkenentladung zu den Vorgängen im Conductor zu erhalten, entstehen. Die vergrösserten Potentialschwankungen, die von dem Entladungsfunken selbst hervorgebracht werden, welche teils in der vermehrten Gasentwickelung bei Zerteilung von Wasser, teils in einer Verkleinerung des Entladungspotentiales wahrgenommen werden können, scheinen eine Wechselwirkung zwischen dem Leiter und dem Dielektricum anzudeuten, von welcher wir keine Rechnung geben können. Wahrscheinlich muss man dabei die im Dielektricum stattfindenden Schwingungen in Rechnung ziehen und ihre Rückwirkung auf den Leiter verwerten. Die beiden Schwingungen, nämlich die im Leiter und die im Dielektricum, mögen wahrscheinlich dabei interferiren, und es kann dabei entweder eine Verstärkung oder eine Abschwächung eintreten; im ersteren Falle wird das Funkenpotential vermindert, im letzteren erhöht (oder die Funkenstrecke „verdorben").

Wenn die oben gegebene Darstellung wenigstens dazu beitragen kann, dass die Beobachter die von Hrn. Jaumann nachgewiesenen Thatsachen bei ihren künftigen Versuchen berücksichtigen, so habe ich die Absicht mit dieser Arbeit erzielt.

(Eingegangen 3. October 1900.)

6. *Abhängigkeit des specifischen Torsionswiderstandes einiger Metalldrähte von der Spannung; von John Robert Benton.*

(Auszug aus der Göttinger Inaugural-Dissertation.)

---

1. Bisher gemachte experimentelle Untersuchungen über die Abhängigkeit des Torsionswiderstandes von der Spannung.

Es ist zuerst von Lord Kelvin[1]) vorgeschlagen worden, die Abhängigkeit der Torsionselasticität von der Längsdehnung experimentell zu untersuchen. Später haben Cantone und Michelucci[2]) Experimente über diesen Gegenstand ausgeführt. Sie haben Drähte aus Eisen, Kupfer, Messing, Nickel und Silber untersucht und sind folgendermaassen verfahren: der Draht wurde vertical aufgehängt und mittels einer auf ihm befestigten Welle durch Gewichte tordirt. Dann wurde er wiederholt belastet und entlastet durch eine Vorrichtung, die einen verticalen Zug hervorbrachte, und die Aenderung des Torsionswinkels bei verschiedenen Anfangstorsionen gemessen. Bei den meisten Substanzen nahm der Torsionswinkel mit wachsender Belastung zu, was eine Abnahme des Torsionswiderstandes bedeutet; Nickel zeigte aber ein umgekehrtes Verhalten.

Nach Vorschlag des Hrn. Professor Voigt habe ich es unternommen, denselben Gegenstand ausführlicher zu untersuchen, und zwar nach einer von ihm angegebenen Methode.

Der Grundgedanke dieser Methode ist die Vergleichung der Schwingungen einer an einen Draht befestigten und durch

---

1) Lord Kelvin, Art. „Elasticity", Encyclopedia Brittanica.

2) M. Cantone u. E. Michelucci, Rend. Linc. (5) 6. p. 191 bis 198. 1897.

dessen Torsion bewegten trägen Masse mit einem und demselben Fadenpendel nach dem Coincidenzverfahren, wenn abwechselnd der Draht gedehnt und frei gelassen wird.

2. Versuchsanordnung.

Zur Durchführung dieser Methode wurde folgende Anordnung benutzt (Fig. 1). Ein ungefähr 3 m langer Draht wurde mit seinem oberen Ende unter der Decke des Beobachtungsraumes in einer Klemme *a* befestigt; mit seinem unteren Ende wurde er in dem Ende eines um eine horizontale Axe *b'* drehbaren Hebels *b'* eingeklemmt. Der Hebelarm war ungefähr 8 cm lang. Das untere Ende des Drahtes konnte aber keine Drehungen ausführen; eine Dehnung des Drahtes durch Anbringung von Gewichten *w* wurde jedoch nicht verhindert. Bei der oberen Klemme *a* habe ich besonders darauf geachtet, dass der Befestigungspunkt wirklich constant blieb, wenn sich der Draht bei der Belastung zusammenzog. Ich habe auch untersucht, ob sich die Klemme *a* bei der Belastung nach unten bewegt, habe aber keine Bewegung wahrnehmen können

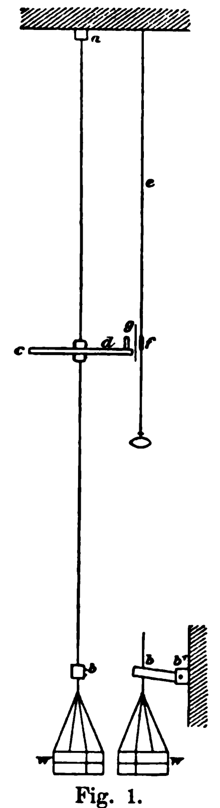


Fig. 1.

Genau in der Mitte des Drahtes wurde eine Messingscheibe *c*, deren Durchmesser 17,7 cm betrug, festgeklemmt. Für verschieden dicke Drähte war es natürlich notwendig, verschieden schwere Scheiben zu benutzen; für meine dünnsten Drähte habe ich eine 0,7 cm dicke Scheibe, für dickere Drähte eine 1,5 cm dicke und für die dicksten die beiden Scheiben zusammen benutzt.

Auf dem Rande jeder Scheibe war eine Teilung in 36 Teile angebracht, damit bei den Schwingungen die Amplituden abgelesen werden konnten.

Die Scheibe machte Torsionsschwingungen. Um die Aenderung der Schwingungsdauer zu bestimmen, sollte dieselbe nach

ler Coincidenzmethode mit derjenigen eines Fadenpendels verglichen werden.

Es sei S die Periode der Scheibe, T diejenige des Pendels. Wenn μ Scheibenschwingungen in genau derselben Zeit wie ν Pendelschwingungen stattfänden, so würde $\mu S = \nu T$ sein.

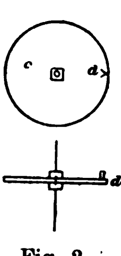


Fig. 2.

Wenn dies nicht genau stattfindet und zu einem gewissen Zeitpunkt beide Schwingungen merklich dieselbe Phase haben, so werden nach dem Intervall μS die Phasen etwas mehr differiren, als im Ausgangspunkt; diese Phasendifferenz wird in jedem μS wachsen und schliesslich merklich 2π erreichen. Ein Phasenunterschied von 2π bedeutet aber, dass das Pendel eine ganze Schwingung mehr oder weniger ausgeführt hat, wie die Scheibe. Wenn die Scheibe bis dahin h Schwingungen gemacht hat, so gilt

$$(1) \qquad (h\nu \pm 1)T = \mu h S.$$

Sind h, μ, ν und T bekannt, so ist S leicht zu ermitteln. Um diese Grösse zu bestimmen, muss man ein Mittel haben, die Phasen der Scheibe und des Pendels zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden folgende Einrichtungen getroffen:

Am Rande der Scheibe wurde ein 1 cm hohes, rechtwinkelig gebogenes Stück Blech d (Fig. 2) senkrecht aufgestellt. Seine beiden Schenkel schlossen gleiche Winkel mit dem Radius der Scheibe ein, sodass der durch sie verursachte Luftwiderstand bei einer Torsionsschwingung der Scheibe in dem einen Sinn der gleiche war, wie bei einer Torsionsschwingung in dem anderen Sinn. Die eine Seite des Blechstückes wurde weiss gefärbt und von dem durch eine Linse concentrirten Licht eines gewöhnlichen Gasbrenners stark beleuchtet; die andere Seite wurde geschwärzt. Das ganze Blechstück war längs des Randes der Scheibe verschiebbar, sodass es leicht beliebig gestellt werden konnte.

Das Fadenpendel war unter der Zimmerdecke so befestigt, dass der Faden im Ruhezustande ganz nahe bei der Scheibe hing. In der Höhe des Blechwinkels trug der Faden einen ungefähr 1,0 cm langen schwarzen Cylinder f (Fig. 1) von solchem Durchmesser, dass er die weisse Seite des Blechstückes genau

deckte, wenn man ihn in der Richtung einer durch den Draht und den Pendelfaden gezogenen Linie ansah. Zwischen der Scheibe und dem Faden befand sich ein schwarzer Schirm g mit einem viereckigen Loch, dessen Breite genau so gross wie der Durchmesser des Cylinders war. Wenn alles richtig aufgestellt war, und die Scheibe und das Pendel ruhten, so waren die Centra des Drahtes, des weissen Blechstückes, des Loches und des Cylindes in derselben geraden Linie. Ein Beobachtungsfernrohr wurde in der Entfernung von ungefähr 3 m in dieser Linie aufgestellt, und die Coincidenzen bei schwingendem Pendel und Scheibe wurden durch dasselbe beobachtet.

Die Länge des Pendels wurde so eingerichtet, dass eine Coincidenz ungefähr alle $2^1/_2$ Minuten vorkam. Das Pendelgewicht war eine Linse aus Blei, deren Dicke in der Mitte 2,0 cm, deren Durchmesser 5,5 cm und deren Gewicht 260 g betrug. Der Faden war ein dünner Stahldraht. Das Pendel verlor seine Bewegung sehr langsam; die Amplitude nahm während einer Reihe von Beobachtungen nur wenig ab, und da sie niemals mehr als $1^1/_2{}^0$ betrug, so konnte man die Periode als absolut constant betrachten. Die Abhängigkeit der Periode von der Amplitude ist nämlich durch die bekannte Formel

$$T_\Phi = T_0\left(1 + \frac{1}{4}\sin^2\frac{\Phi}{4} + \ldots\right)$$

angegeben; und der Wert von

$$\frac{1}{4}\,T_0\sin^2\frac{\Phi}{4} \quad \text{für} \quad \Phi = 1\tfrac{1}{2}{}^0$$

ist ungefähr 0,00001 T_0, was innerhalb der Fehlergrenze meiner Beobachtungen liegt.

Die Schwingungsdauer der Scheibe hing bei den meisten Drähten beträchtlich von ihrer Amplitude ab.

Durch sorgfältig ausgeführte lange Reihen von Beobachtungen habe ich das Gesetz dieser Abhängigkeit aufgesucht und gefunden, dass das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Coincidenzen mit sehr grosser Annäherung linear von der Amplitude abhängt. Dies gilt bis etwa 50^0; ich habe aber gewöhnlich Amplituden von $10-20^0$, niemals von mehr als 35^0 benutzt.

Die Temperatur wurde durch Thermometer am oberen Ende, in der Mitte, und am unteren Ende des Drahtes beob-

achtet und ziemlich constant erhalten dadurch, dass man eine in ein kühleres Zimmer führende Thür mehr oder weniger weit öffnete. Plötzliche Luftströmungen wurden vorsichtig vermieden.

3. Behandlung der Drähte.

Jeder Draht wurde sogleich, nachdem er oben eingeklemmt war, unter der grössten sicheren Belastung durch Erhitzen zur Rotglut mit einem Bunsenbrenner zweimal ausgeglüht. Dann wurde er mit einem etwas grösseren Gewicht belastet, als die grösste Belastung in den folgenden Beobachtungen betragen sollte. Unter dieser Belastung hing er ein bis zwei Tage ganz frei; dann wurde er unten festgeklemmt und mit den Beobachtungen begonnen.

4. Beobachtungsmethode.

Für die Methode der Coincidenzen gilt nach p. 473 die Formel

$$(2\,h\,\nu \pm 1)\,T = h\,\mu\,S = \Theta, \tag{2}$$

wobei T, bez. S, die Schwingungsdauer des Pendels, bez. der Scheibe, ν die Anzahl der Pendelschwingungen, die in ungefähr derselben Zeit wie μ Scheibenschwingungen stattfinden, bezeichnet; h bezeichnet eine so gewählte Grösse, dass $h\,\nu \pm 1$ Pendelschwingungen mit $h\,\mu$ Scheibenschwingungen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen genau übereinstimmen; Θ, die Coincidenzdauer, wird durch die Gleichung (33) definirt. Bei meinen Beobachtungen hatte μ immer den Wert 1; ν war entweder 1, 2 oder 3.

Eine innerhalb der Beobachtungsfehler genaue Coincidenz der Scheibe und des Pendels kam nur selten in der Lage vor, worauf das Teleskop eingestellt war. Ich habe also nur den Zeitpunkt beobachtet, wobei das Blechstück und der Cylinder beinahe gleichzeitig bei dem Loch vorbeigingen, und die Abweichung von einer genauen Coincidenz durch Beobachtung einer Reihe angenäherter Coincidenzen geschätzt. Dies kommt darauf hinaus, dass $2\,h$ nicht mehr als eine ganze, sondern als eine gebrochene Zahl genommen wird. Die Bestimmung des Zeitpunktes der angenäherten Coincidenz geschah mittels einer Stopuhr, die sogleich mit einer gewöhnlichen, mit Secundenzeiger versehenen Uhr verglichen wurde. Bei jeder Coincidenz wurde die Schwingungsamplitude der

Scheibe abgelesen. Es gilt nach dem im vorletzten Paragraph Gesagten für das Zeitintervall Θ zwischen zwei aufeinander folgenden Coincidenzen die Gleichung

$$(3) \qquad \Theta = \Theta_0 + b\,A,$$

wobei A die Amplitude ist, die als mittlere Amplitude während Θ genommen werden kann, b eine Constante, und Θ_0 das Zeitintervall zwischen zwei Coincidenzen bei verschwindend kleiner Amplitude bezeichnet. Letztere ist die Grösse, aus der sich die Schwingungsdauer der Scheibe zur Berechnung der Constanten der Torsionselasticität ergiebt.

Für jeden Draht habe ich die Schwingungsdauer bei fünf verschiedenen Belastungen untersucht, und zwar habe ich mit der kleinsten angefangen und der Reihe nach bei jeder anderen Belastung bis zur grössten beobachtet; dann habe ich eine Reihe Beobachtungen von der grössten bis zur kleinsten Belastung gemacht, sodann wieder eine Reihe von der kleinsten bis zur grössten. Es wurden also für jeden Draht drei Reihen Beobachtungen angestellt. Bei jeder Belastung wurde gewöhnlich eine Reihe von zehn Coincidenzen beobachtet, bei denjenigen Drähten aber, die ausserordentlich rasch abnehmende Amplituden ergaben, habe ich mich mit der Beobachtung von sieben Coincidenzen begnügen müssen; bei anderen Drähten ist es dagegen nötig gewesen, 15 bis 20 Coincidenzen zu bestimmen, um die Abhängigkeit von der Amplitude deutlich beobachten zu können. Ich habe also gewöhnlich bei jeder Belastung 30 Coincidenzbestimmungen gemacht. Gleichungen von der Form (3) wurden aufgestellt und nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgerechnet. Aus den so gefundenen Werten von Θ_0 für jede Belastung ergeben sich nach (33) die Schwingungsdauern S_0 der Scheibe für unendlich kleine Amplituden, wenn man die Periode T des Pendels kennt, die sich leicht direct bestimmen lässt. Für die eigentliche Aufgabe dieser Arbeit kommt der absolute Wert von S allerdings nicht in Betracht, sondern nur die Aenderung seines Wertes bei verschiedenen Belastungen, und diese ergiebt sich auch ohne Kenntnis von T, wenn nur dessen Grösse constant gehalten wird. Aber der absolute Wert der Torsionsconstante m hat doch auch ein gewisses Interesse, und dieser berechnet

sich aus der Schwingungsdauer S der Scheibe und dem Trägheitsmoment K der Scheibe und des Drahtes zu

$$(4) \qquad m = \frac{2\pi K}{S^2} \cdot \frac{l}{r^4},$$

wobei l die Länge des Drahtes, r sein Halbmesser ist.

Was die Aenderungen von m mit der Belastung betrifft, so folgt aus (34), wenn die sich auf einen Anfangszustand beziehenden Grössen mit dem Index $_0$ bezeichnet werden,

$$(5) \qquad \frac{m}{m_0} = \frac{S_0^2}{S^2} \cdot \frac{l}{l_0} \cdot \frac{r_0^4}{r^4} \quad \text{oder} \quad m = m_0 \left(\frac{S_0}{S}\right)^2 \left(\frac{l}{l_0}\right) \left(\frac{r_0}{r}\right)^4.$$

Die Grösse (l/l_0) wurde durch directe Bestimmung der Längsdehnung erhalten. Eine Nadel wurde an dem Hebel b (Fig. 1) dicht bei dem Drahte befestigt und ihre Senkung bei Belastung des Drahtes mittels eines mit Schraubenmikrometer versehenen Mikroskopes gemessen. Der Wert einer Umdrehung der Schraube wurde durch Vergleich mit einem genauen Millimetermaassstab bestimmt. Die Bestimmung des Verhältnisses r_0/r war Gegenstand einer besonderen Nebenarbeit, die unten beschrieben werden wird. l/l_0 und r_0/r folgen innerhalb der Fehlergrenzen meiner Beobachtungen dem Hooke'schen Gesetz; die höheren, von J. O. Thomson untersuchten Glieder brauchen bei ihnen daher nicht in Betracht gezogen zu werden.

5. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Quercontraction gedehnter Drähte.

Nach dem Vorschlag von Voigt habe ich versucht, die seitliche Zusammenziehung von Drähten mittels Interferenzstreifen direct zu beobachten. Einen ähnlichen Versuch haben schon Stromeyer und Kennedy [1]) gemacht. Sie haben mit dicken Stäben (Durchmesser bis 30 mm) und entsprechend grossen dehnenden Kräften operirt; zwei Platten pp (Fig. 3) wurden von beiden Seiten durch Federn ff gegen den Stab S gepresst; die eine Platte trug eine reflectirende Oberfläche o, die andere

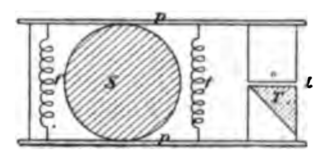


Fig. 3.

1) C. E. Stromeyer u. W. Kennedy, Proc. Roy. Soc. 55. p. 373. 1894.

ein mit ihr beinahe in Berührung stehendes Totalreflexionsprisma T. Homogenes Licht wurde von dem Prisma gegen die dünne Luftschicht L reflectirt; die entstehenden Interferenzstreifen wurden wieder von dem Prisma nach aussen reflectirt. Wenn sich der Stab zusammenzog, so verminderte sich die Dicke der Luftschicht und die Interferenzstreifen änderten sich. Durch Beobachtung der Anzahl Streifen, die an einem gegebenen Punkte vorbeimarschiren, ist die Dickenänderung der Schicht, also auch die Quercontraction des Stabes bestimmbar. Wie Stromeyer und Kennedy bemerkten, haben sich die Federn *ff* störend verhalten, sodass es ihnen erst gelungen ist, befriedigende Resultate zu erhalten, nachdem sie den oben beschriebenen Apparat durch Vergleich mit einer „Whitworth millionth measuring machine" calibrirt hatten.

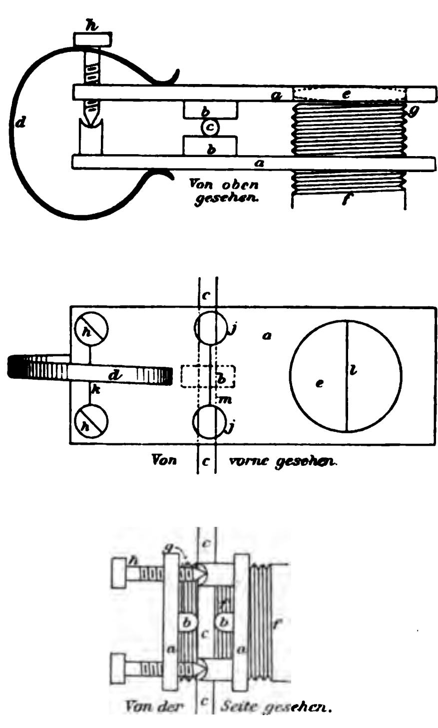


Fig. 4.

Ich habe folgenden, von Voigt entworfenen Apparat benutzt (Fig. 4). Auf die Messingplatten *a a* sind abgerundete Stahlstücke *b b* gelötet und gegen den Draht *c* vermittelst der Feder *d* mässig angedrückt. Die eine Platte enthält eine schwach gekrümmte Linse *e*, die andere ein Rohr *f*, an dessen Ende sich eine Planplatte *g* aus Glas befindet. Das Rohr besitzt ein Gewinde, durch welches der Abstand der Platte von der Linse regulirt werden kann. Die hintere Seite der Glasplatte ist geschwärzt. Mittels der Schrauben *h h* kann man erreichen, dass die Platte *g* der Centralebene der Linse *e* parallel

steht. Wenn dies geschieht, und die Platte in die unmittelbare Nähe der Linse gebracht wird, so entsteht bei homogenem Licht ein System Newton'scher Ringe Wenn sich der Draht zusammenzieht, so nähern sich Linse und Platte, und es entstehen neue Interferenzringe. Jeder neue Ring entspricht einer Näherung von Platte und Linse von einer halben Wellenlänge des benutzten Lichtes, also von $294{,}5 \times 10^{-6}$ mm bei Anwendung von Natriumlicht. Um die Zusammenziehung des Drahtes hieraus zu bestimmen, muss man das Verhältnis kennen, das angiebt, wieviel kleiner die Näherung der Stücke *b* ist, als die Näherung von Linse und Platte. Es ist dies natürlich das Verhältnis der Entfernungen der Schrauben *h h* von dem Ringcentrum zu der Entfernung der Schrauben von dem Berührungspunkt der Stücke *b b* mit dem Drahte. Um diese Entfernungen bestimmen zu können, habe ich einen Strich *k* bei den Schrauben, einen Strich *l* auf der Linse, und einen Strich *m* vor der Stelle, wo der Draht umgefähr sein sollte, gezeichnet und die Abstände zwischen *k*, *l* und *m* ein für allemal gemessen. Dann war es nicht schwierig, den Abstand des Ringcentrums von *l* vermittelst eines mit Schraubenmesser versehenen Mikroskopes zu bestimmen; die Entfernung zwischen *m* und dem Drahtcentrum habe ich durch die Löcher *j j* beobachtet und das algebraische Mittel beider Angaben genommen.

Der zu untersuchende Draht *c* wurde folgendermaassen aufgehängt (vgl. Fig. 5). Auf dem Tisch *a* wurde der kräftige Eisenbügel *b* vertical befestigt.

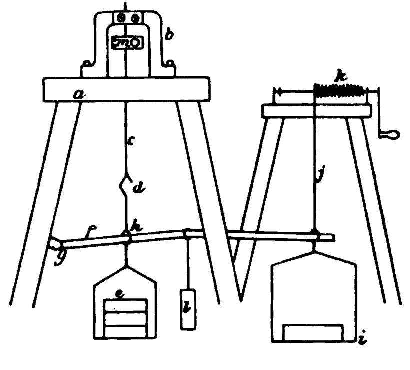


Fig. 5.

Der Draht wurde in demselben festgeklemmt, wie die Figur ergiebt. Er lief durch ein Loch im Tische, und trug unten mittels eines Hakens *d* eine Waagschale mit Gewichten *e*. Die Stange *h*, die den Haken mit der Waagschale verbindet, besass ein Loch, durch welches der um *g* drehbare Hebelarm *f*

ging. Am Ende des Hebelarmes hängt eine Waagschale *i*, die aber vermittelst des Fadens *j* und der Kurbel *k* frei von dem Hebelarm gehoben werden konnte. Der Hebelarm trug auch ein kleineres Gewicht *l*. Die Gewichte *e* und *l* dienten nur dem Zwecke, den Draht stets ein wenig gespannt zu halten (damit er gerade hängt) und den Hebelarm stets gegen die Waagschale *e* zu drücken (damit sein Auflagepunkt nicht rutschte). Die Spannungsänderungen, durch welche die Quercontraction hervorgebracht werden sollte, wurden durch Niederlassen und Emporheben der mit Gewichten belasteten Waagschale *i* bewirkt. Der Interferenzapparat befand sich an der Stelle *m*; vor ihm auf dem Tische war ein in der Figur nicht dargestelltes Mikroskop aufgestellt. Nebenbei stand eine Natriumlichtquelle, die aus einem Bunsenbrenner und einem Platindraht mit einer Natriumcarbonatperle bestand. Es war dafür gesorgt, dass der Winkel zwischen dem einfallenden und reflectirten Strahl klein war, sodass sein Cosinus sich wenig von Eins unterschied.

Die beschriebene Vorrichtung hat die obige Gestalt erst nach mancherlei vergeblichen Versuchen erhalten; sie arbeitete aber schliesslich durchaus befriedigend.

6. Beobachtungsmethode.

Jeder Draht wurde, nachdem er eingeklemmt war, unter leichter Belastung vorsichtig ausgeglüht. Nachher wurde er weiter belastet, und zwar etwas stärker, als zur grössten der zu benutzenden Spannungen. Er blieb unter dieser Belastung ein bis zwei Tage.

Nachdem der Apparat so gestellt war, dass die Newton'schen Interferenzringe deutlich sichtbar waren, überzeugte ich mich, dass Linse und Platte nur sehr nahe aneinander, nicht aber in Berührung waren. Dies war natürlich der Fall, wenn die Entstehung neuer Ringe bei wachsender Belastung ununterbrochen vor sich ging, bis zu mehr als der maximalen Belastung, die benutzt werden sollte.

Dann wurde das Fadenkreuz des Mikroskopes auf das Ringcentrum eingestellt. Es wurde zunächst mittels einer Mikrometerschraube bis zum zehnten Ringe oben geschraubt und fünf Ablesungen des Mikrometers für die Stelle des

nten Ringes gemacht; dann wurde bis zum zehnten Ringe en geschraubt und hier fünf Ablesungen gemacht, schliess- wieder nach oben, wo nun wieder fünfmal abgelesen de. Die Differenz der Mittelwerte oben und unten giebt Durchmesser des Ringes im Maass der Mikrometerschraube. rauf wurde der Draht belastet und die Anzahl der neu cheinenden Ringe gezählt; dann wurde der Durchmesser des igen zehnten Ringes bestimmt. Endlich wurde der Draht der entlastet, der Durchmesser des zehnten Ringes wieder essen und die Differenz zwischen ihm und demjenigen des nten und elften bestimmt. Die Differenz zwischen dem rchmesser des zehnten Ringes ohne und mit Belastung, dirt durch die Differenz zwischen dem Durchmesser des nten Ringes und demjenigen des ihm nächstliegenden ges giebt den Bruchteil eines Ringes an, der zu der An- l neuer Ringe zugezählt werden muss, zwecks Berechnung Abstandsänderung zwischen der Linse und der Platte. nn z. B. der Durchmesser ohne Belastung 17,258, mit Be- ung 17,482, und die mittlere Differenz zwischen den Durch- sern des zehnten und neunten, und des zehnten und elften ges 0,905 ist, und drei neue Ringe erschienen sind, so ist Abstandsänderung

$$294{,}5\left(3 + \frac{17{,}482 - 17{,}258}{0{,}905}\right) . 10^{-6} = 956 \times 10^{-6}\,\text{mm}.$$

Nachdem zwei solche Bestimmungen für verschiedene len des Drahtes gemacht waren, wurde der Draht um 90° reht, wieder eingeklemmt und ausgeglüht (aber nur ein paar nden unter Maximalbelastung hängen gelassen) und wieder i Bestimmungen für verschiedene Stellen gemacht. So für jeden Draht wenigstens vier Bestimmungen durch- hrt.

Um hieraus das Poisson'sche Verhältnis zu berechnen, s man 1. die relativen Abstände des Ringcentrums und Drahtcentrums von der Drehaxe des Interferenzapparates, las angebrachte Gewicht, 3. die relativen Abstände des ichtes und des Drahtes von der Drehaxe des Hebelarmes, ie Dicke des Drahtes und 5. die Längsdehnung des Drahtes ien. Die Bestimmung der erstgenannten ist schon oben

beschrieben worden. Das Gewicht und die Waagschale wurden direct gewogen und ebenso die erforderlichen Abstände von der Drehaxe des Hebelarmes direct mit einem Millimetermaassstab gemessen. Die Dicke des Drahtes wurde durch einen Dickenmesser sechsmal an verschiedenen Stellen gemessen und der Mittelwert genommen. Die Bestimmung der Längsdehnung ist schon vorher beschrieben worden.

7. Resultate der Beobachtungen über Längsdilatation und Quercontraction.

Aus diesen Versuchen und den p. 477 beschriebenen über Längsdehnung sind folgende Resultate erzielt worden:

Substanz	Dicke des Drahtes	Längsdilatation für 1 kg	Quercontraction für 1 kg	Poisson'sches Verhältnis	Mittelwerte des Poisson'schen Verhältnisses
Stahl	0,685 mm	$123,2 \times 10^{-6}$	$33,96 \times 10^{-6}$	0,276	0,2755
"	1,405	$28,9 \times 10^{-6}$	$7,96 \times 10^{-6}$	0,275	
Kupfer	1,390	$55,2 \times 10^{-6}$	$18,60 \times 10^{-6}$	0,337	0,341
"	1,728	$36,0 \times 10^{-6}$	$12,42 \times 10^{-6}$	0,345	
Eisen	0,948 mm	$68,4 \times 10^{-6}$	$20,13 \times 10^{-6}$	0,294	0,288
"	1,578	$24,7 \times 10^{-6}$	$6,94 \times 10^{-6}$	0,282	
Nickel	0,963	$63,3 \times 10^{-6}$	$23,71 \times 10^{-6}$	0,375	
"	1,490	$26,9 \times 10^{-6}$	$7,29 \times 10^{-6}$	0,271	
Messing (gelb)	0,787	$183,6 \times 10^{-6}$	$60,22 \times 10^{-6}$	0,328	0,331
"	1,498	$48,6 \times 10^{-6}$	$16,21 \times 10^{-6}$	0,334	
Messing (rot)	0,996	$105,7 \times 10^{-6}$	$31,72 \times 10^{-6}$	0,300	
Nickelin	0,978	$78,0 \times 10^{-6}$	$31,65 \times 10^{-6}$	0,406	0,403
"	1,397	$40,5 \times 10^{-6}$	$16,15 \times 10^{-6}$	0,399	
Neusilber	1,005	$78,8 \times 10^{-6}$	$24,70 \times 10^{-6}$	0,313	
"	1,592	$40,2 \times 10^{-6}$	$17,24 \times 10^{-6}$	0,429	
Bronze	0,902	$113,2 \times 10^{-6}$	$46,85 \times 10^{-6}$	0,414	

Die beiden Nickeldrähte waren nicht gleichartig, was eine Erklärung für die nicht übereinstimmenden Werte des Poisson'schen Verhältnisses giebt. Ich habe einen ziemlichen Unterschied in dem specifischen Gewicht der beiden Nickeldrähte gefunden; dasselbe gilt auch von Neusilber, wo die Nichtüber-

stimmung durch eine wahrscheinliche Verschiedenheit der
girungen erklärt werden könnte. Ich habe die Beobach-
igen natürlich mehrere Male wiederholt, aber immer ähn-
ie Resultate bekommen.

8. Resultate der Torsionsversuche.

Die bei den Beobachtungen erhaltenen Resultate sind
der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, deren Ein-
itung wohl keiner Erklärung bedarf.

nz	Durchmesser des Drahtes	Belastung	Belastung pro mm²	Relativer Torsionswiderstand $\frac{m}{m_0}$: ohne Berücksichtigung der Deformation	unter Berücksichtigung der Deformation: beob.	unter Berücksichtigung der Deformation: ber. nach (6)	Ungefährer absoluter Wert m_0 des Torsionswiderstandes
	mm	kg	kg				
		2	5,43	1,00570	1,00364	1,00362	
		5	13,57	1,00348	1,00219	1,00243	
	0,685	10	27,14	1,00000	1,00000	0,99979	$7{,}520 \times 10^{11}$
		15	40,71	0,99478	0,99608	0,99633	
		18	48,85	0,99178	0,99386	0,99386	
		10	12,73	1,00357	1,00242	1,00247	
		15	19,10	1,00178	1,00120	1,00129	
	1,000	20	25,46	1,00000	1,00000	0,99997	$8{,}077 \times 10^{11}$
		24,7	31,45	0,99843	0,99897	0,99886	
		29,4	37,43	0,99663	0,99772	0,99780	
		10	6,45	1,00194	1,00134	1,00142	
		15	9,68	1,00089	1,00059	1,00059	
l	1,405	20	12,91	1,00000	1,00000	0,99993	$8{,}030 \times 10^{11}$
		24,7	15,95	0,99920	0,99949	0,99940	
		29,4	18,98	0,99837	0,99894	0,99902	
		3	4,90	1,00298	1,00173	1,00213	
		6	9,80	1,00248	1,00185	1,00131	
a	0,383	9	14,70	1,00000	1,00000	0,99983	$5{,}671 \times 10^{11}$
		12	19,60	0,99708	0,99771	0,99820	
		15	24,49	0,99478	0,99600	0,99589	
		5	4,50	1,00202	1,00126	1,00126	
		10	8,99	1,00106	1,00058	1,00065	
n	1,190	15	13,49	1,00000	1,00000	0,99998	$6{,}372 \times 10^{11}$
		20	17,99	0,99885	0,99932	0,99928	
		25	22,48	0,99764	0,99859	0,99856	

Substanz	Durchmesser des Drahtes	Belastung	Belastung pro mm²	Relativer Torsionswiderstand $\frac{m}{m_0}$ ohne Berücksichtigung der Deformation	unter Berücksichtigung der Deformation beob.	unter Berücksichtigung der Deformation ber. nach (6)	Ungefäh[r] absolut[er] Wert m_0 [des] Torsio[ns]widersta[ndes]
	mm	kg	kg				
Eisen	1,578	10	5,11	1,00141	1,00088	1,00090	6,732 × 1
		15	7,67	1,00090	1,00063	1,00057	
		20	10,23	1,00000	1,00000	1,00026	
		24,7	12,63	1,00017	1,00042	0,99996	
		29,4	15,03	0,99914	0,99963	0,99971	
Kupfer	0,947	2	2,84	1,00608	1,00490	1,00501	7,057 × 1
		4	5,68	1,00459	1,00400	1,00340	
		6	8,51	1,00000	1,00000	1,00060	
		8	11,35	0,99600	0,99659	0,99651	
		10	14,19	0,98939	0,99058	0,99072	
Kupfer	1,390	2	1,32	1,00101	0,99997	1,00000	6,139 ×
		5	3,30	1,00092	1,00027	1,00030	
		10	6,59	1,00000	1,00000	0,99986	
		15	9,89	0,99738	0,99803	0,99824	
		18	11,86	0,99586	0,99680	0,99669	
Kupfer	1,728	10	4,24	1,00338	1,00252	1,00122	5,342 ×
		15	6,37	1,00120	1,00077	1,00120	
		20	8,49	1,00000	1,00000	1,00050	
		25	10,61	0,99711	0,99753	0,99891	
		30	12,73	0,99674	0,99760	0,99651	
Nickel	0,818	2	3,81	0,99756	0,99581	0,99504	8,952 ×
		5	9,52	0,99694	0,99585	0,99610	
		10	19,04	1,00000	1,00000	1,00000	
		15	28,56	1,00626	1,00735	1,00644	
		18	34,29	1,00880	1,01054	1,01130	
Nickel	0,963	2	2,74	0,99640	0,99513	0,99489	9,026 ×
		5	6,86	0,99728	0,99649	0,99685	
		10	13,73	1,00000	1,00000	1,00004	
		15	20,59	1,00273	1,00352	1,00309	
		18	24,71	1,00337	1,00463	1,00487	
Nickel	1,490	10	5,73	0,99790	0,99734	0,99688	5,518 ×
		15	8,60	0,99850	0,99822	0,99862	
		20	11,47	1,00000	1,00000	1,00014	
		25	14,34	1,00106	1,00134	1,00147	
		30	17,20	1,00222	1,00278	1,00258	

stanz	Durchmesser des Drahtes	Belastung	Belastung pro mm²	Relativer Torsionswiderstand $\frac{m}{m_0}$ ohne Berücksichtigung der Deformation	unter Berücksichtigung der Deformation beob.	unter Berücksichtigung der Deformation ber. nach (6)	Ungefährer absoluter Wert m_0 des Torsionswiderstandes
	mm	kg	kg				
		2	4,11	1,00633	1,00384	1,00417	
		5	10,28	1,00294	1,00169	1,00173	
ssing	0,787	8	16,44	1,00000	1,00000	0,99917	$3,688 \times 10^{11}$
		11	22,61	0,99448	0,99573	0,99641	
		14	28,77	0,99107	0,99353	0,99343	
		2	2,87	1,00202	1,00110	1,00111	
		4	5,74	1,00026	1,99980	1,00050	
ssing	0,943	6	8,61	1,00000	1,00000	0,99993	$3,855 \times 10^{11}$
		8	11,48	0,99901	0,99948	0,99933	
		10	14,35	0,99759	0,99852	0,99870	
		7	3,97	1,00148	1,00057	1,00058	
		10	5,67	1,00094	1,00037	1,00038	
ssing	1,493	15	8,51	1,00000	1,00000	0,99999	$3,804 \times 10^{11}$
		20	11,35	0,99894	0,99951	0,99953	
		22,8	12,94	0,99838	0,99926	0,99925	
		2	4,03	1,01191	1,00946	1,00943	
		5	10,07	1,00712	1,00559	1,00571	
kelin	0,795	10	20,14	1,00000	1,00000	0,99987	$5,921 \times 10^{11}$
		15	30,21	0,99290	0,99444	0,99449	
		18	36,24	0,98900	0,99146	0,99147	
		2	2,66	1,00574	1,00410	1,00426	
		5	6,65	1,00402	1,00300	1,00270	
kelin	0,978	10	13,31	1,00000	1,00000	0,99998	$6,166 \times 10^{11}$
		15	19,96	0,99574	0,99677	0,99711	
		18	23,96	0,99391	0,99554	0,99531	
		10	6,52	1,00249	1,00144	1,00140	
		15	9,78	1,00116	1,00063	1,00071	
kelin	1,397	20	13,05	1,00000	1,00000	1,00011	$6,573 \times 10^{11}$
		25	16,31	0,99937	0,99989	0,99961	
		30	19,57	0,99802	0,99908	0,99921	
		2	2,53	1,00559	1,00417	1,00417	
		5	6,33	1,00360	1,00271	1,00270	
ilber	1,005	10	12,67	1,00000	1,00000	0,99999	$7,451 \times 10^{11}$
		15	19,00	0,99601	0,99690	0,99694	
		18	22,81	0,99358	0,99500	0,99496	



Substanz	Durchmesser des Drahtes	Belastung	Belastung pro mm²	Relativer Torsionswiderstand $\frac{m}{m_0}$			Ungefährer absoluter Wert m_0 des Torsionswiderstandes
				ohne Berücksichtigung der Deformation	unter Berücksichtigung der Deformation		
					beob.	ber. nach (6)	
	mm	kg	kg				
Neusilber	1,592	10	5,02	1,001604	1,000526	1,000522	$6{,}584 \times 10^{11}$
		15	7,53	1,000772	1,000232	1,000245	
		20	10,05	1,000000	1,000000	0,999986	
		25	12,56	0,999196	0,999736	0,999742	
		30	15,07	0,998438	0,999516	0,999515	
Messing (rot)	0,996	2	2,57	1,00459	1,00318	1,00320	$3{,}804 \times 10^{11}$
		5	6,42	1,00326	1,00280	1,00310	
		10	12,84	1,00000	1,00000	0,99943	
		15	19,26	0,98983	0,99126	0,99140	
		18	23,11	9,98190	0,98445	0,98460	
Bronze	0,902	2	2,82	1,00571	1,00451	1,00437	$9{,}077 \times 10^{11}$
		4	5,65	1,00223	1,00158	1,00196	
		6	8,47	1,00000	1,00000	0,99972	
		8	11,30	0,99702	0,99762	0,99762	
		10	14,12	0,99445	0,99565	0,99570	

Nach den erweiterten Elasticitätsformeln von Voigt[1]) und von Finger[2]) gelten für den Torsionswiderstand Gesetze von der Gestalt

$$m = \alpha + \beta P + \gamma P^2, \quad (6),$$

worin P das spannende Gewicht, α, β, γ aber Constanten bezeichnen. Ich habe die den benutzten Drähten nach meinen Beobachtungen entsprechenden Parameter β und γ bestimmt und dabei als Einheit der Spannung ein Kilogrammgewicht pro Quadratmillimeter genommen. Die 7. Columne der obigen Tabelle enthält die mit ihnen berechneten Werte m/m_0.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **52.** p. 536. 1894.

2) J. Finger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **103.** p. 163. 1894.

Substanz	Dicke des Drahtes	β	γ
Stahl	0,685 mm	−0,000104	−0,00000222
	1,000	−0,000218	+0,00000061
	1,405	−0,000367	+0,00000698
Eisen	0,883 mm	+0,000011	−0,00001050
	1,190	−0,000127	−0,00000070
	1,578	−0,000149	+0,00000134
Kupfer	0,947	+0,000168	−0,0000843
	1,390	+0,000406	−0,0000545
	1,728	+0,001042	−0,0000895
Nickel	0,818	+0,000022	+0,0000135
	0,963	+0,000493	−0,0000013
	1,490	+0,000788	−0,0000126
Messing	0,787	−0,000339	−0,00000275
	0,943	−0,000360	−0,00000999
	1,498	−0,000083	−0,00000383
Nickelin	0,795	−0,000639	+0,00000220
	0,978	−0,000371	−0,00000175
	1,397	−0,000285	+0,00000449
Neusilber	1,005	−0,000305	−0,00000407
	1,592	−0,000126	+0,00000131
Messing (rot)	0,996	+0,000439	−0,0000524
Bronze	0,902	−0,001961	+0,0000397

9. Genauigkeit der Resultate.

Die beobachteten Grössen, aus denen Θ_0 zu bestimmen ist, sind die Zeitpunkte der einzelnen Coincidenzen und die Schwingungsamplituden der Scheibe. Ich schätze den mittleren Fehler der ersteren auf 0,2—0,4 sec, denjenigen der letzteren auf 1°. Dies giebt einen Fehler von Θ_0, der zwischen 0,04 und 0,07 sec liegt.

Bezeichnen wir den Fehler von Θ_0 mit F, so ist der Fehler von h in (1) gleich $F/\mu S$. Der Wert von S ist

$$S = \frac{h\nu \pm 1}{h\mu} \cdot T;$$

sein Fehler ist also

$$\frac{F}{\mu S} \cdot \frac{\partial S}{\partial h} \quad \text{oder} \quad \frac{F}{\mu S} \left[\frac{h\mu \cdot \nu - (h\nu \pm 1) \cdot \mu}{(h\mu)^2} \right] T,$$

wenn wir den Fehler von T nicht beachten, da es sich nur um relative Werte von S handelt, die alle aus demselben Wert von T berechnet sind. Der letzte Ausdruck reducirt sich auf

$$\frac{F}{h\,\mu}\left[\frac{\nu\,T}{\mu\,S} - 1\right];$$

die relativen Werte von S in Bezug auf einen Anfangswert S_a haben also den Fehler

$$\frac{F}{h\,\mu\,S_a}\left[\frac{\nu\,T}{\mu\,S} - 1\right] = \frac{F}{\Theta_0}\left(\frac{\nu\,T}{\mu\,S} - 1\right).$$

Dies giebt für den mittleren Fehler von S für die verschiedenen F, Θ_0, $\nu\,T$ und $\mu\,S$ Werte, die zwischen 0,000005 und 0,000040 liegen; der wahrscheinliche Fehler beträgt $^2/_3$ hiervon, liegt also zwischen 0,000003 und 0,000027. Die relativen Torsionswiderstände bestimmen sich aus den Quadraten der Schwingungsdauern und sollten also Fehler zwischen 0,000006 und 0,000054 haben. Die Fehler von l/l_0 und r_0/r kommen hierneben nicht in Betracht.

10. Discussion der Resultate.

Die aus meinen Beobachtungen abgeleiteten Werte von β und γ zeigen eine grosse Abhängigkeit von dem Querschnitt des Drahtes. Dieser Umstand muss daher rühren, dass die Drähte nicht homogen sind. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Oberflächen von Metallen bei der Bearbeitung eine andere Beschaffenheit erhalten, wie das Innere. Die Oberfläche muss ausserdem anders sein, wie das Innere, weil sie Wasser und Luftgase absorbirt, und weil chemische Verunreinigungen vorkommen. Ich habe aber die letzte Ursache so weit wie möglich vermieden, indem ich die Oberfläche des Drahtes nach dem Ausglühen mit Schmirgelpapier reinigte. Da die Oberflächenschicht einen grösseren Einfluss auf einen dünnen Draht, wie auf einen dicken haben muss, so ist zu erwarten, dass sich die verschieden dicken Drähte in Betreff der Elasticität verschieden verhalten. Die Drähte, mit denen ich gearbeitet habe, ergaben verschiedene Werte des Torsionswiderstandes für dieselbe Substanz und verschiedene Drahtdicken. Es ist also zu erwarten, dass β und γ auch von der Drahtdicke beeinflusst werden, was sich in der That gezeigt hat.

Die gefundenen Werte von β und γ sind also nicht als allgemein gültige Constante für die betreffende Substanz zu betrachten, sondern nur als Constante, die das Verhalten des betreffenden Drahtes angeben. Wenn die Dicke des Drahtes grösser wird, nähern sie sich immer mehr den allgemeinen Constanten. Wir können also durch Betrachtung des Verlaufes der oben angegebenen β und γ bei wachsender Drahtdicke gewisse Schlüsse über die allgemeinen Constanten ziehen, die qualitativ (was das Vorzeichen angeht) ziemlich vertrauenswürdig sein dürften. Quantitative Annäherungen der Werte von β und γ kann man aus meinen Beobachtungen kaum ziehen, da die Reihe verschiedener Drahtdicken immerhin eine kurze war. Es ergiebt sich:

Stahl	β negativ	γ positiv
Eisen	β „	γ „
Kupfer	β positiv	γ negativ
Nickel	β „	γ „
Messing	β negativ	γ „
Nickelin	β „	γ positiv
Neusilber	β „	γ „
Rotes Messing	β positiv	γ negativ
Bronze	β negativ	γ positiv

Die Abhängigkeit der Torsionselasticität von der Längsdehnung kann nach den jetzt bekannten Methoden nur innerhalb ziemlich enger Grenzen untersucht werden. Wir dürfen auf der einen Seite die Elasticitätsgrenze bei unserer Längsdehnung nicht überschreiten; auf der anderen Seite würden wir Schwierigkeiten begegnen, wenn wir negative Dehnungen anbringen wollten, denn wir würden mit dicken Stäben operiren müssen, bei denen eine gleichmässige Kraftverteilung auf den Bodenflächen fast unerreichbar ist. Zwischen diesen Grenzen zeigt meine Untersuchung, dass das Gesetz $m = \alpha + \beta P + \gamma P^2$ innerhalb der Fehlergrenzen gültig ist, und dass die verschiedenen Metalle sich folgendermaassen verhalten:

Stahl hat ein negatives β und ein positives γ. Doch ist γ so klein, dass β allein für das Verhalten von Stahl maassgebend ist. Sein Torsionswiderstand nimmt also mit wachsender Spannung ab.

Eisen hat auch ein negatives β und ein sehr kleines positives γ, sodass der Torsionswiderstand bei ihm ebenso, wie bei Stahl, mit wachsender Spannung abnimmt.

Kupfer hat ein positives β und negatives γ, welch letzteres gross genug ist, das Verhalten des Kupfers schon bei ziemlich geringen Spannungen zu beherrschen. Der Torsionswiderstand des Kupfers nimmt mit wachsender Spannung zuerst ein wenig zu, alsdann ziemlich rasch ab. Die Curve des Torsionswiderstandes besitzt ein Maximum bei ungefähr 6 kg Gewicht pro Quadratmillimeter.

Nickel hat ein positives β und ein sehr kleines negatives γ. Sein Torsionswiderstand nimmt also bei wachsender Spannung zu, wie es auch Cantone und Michelucci[1]) gefunden haben. Nickel ist die einzige von mir untersuchte Substanz, die diese Eigenschaft bis zur Elasticitätsgrenze zeigt.

Für *Messing* scheint β sehr nahe bei Null zu liegen; γ hat aber einen negativen Wert, sodass der Torsionswiderstand bei wachsender Spannung abnimmt. Dies bezieht sich auf eine gelbe, wenig Kupfer enthaltende Legirung. Ich habe auch einen einzigen Draht aus einem stark kupferhaltigen Messing untersucht, und gefunden, dass er sich ganz wie ein Kupferdraht verhält.

Nickelin hat ein negatives β und ein sehr kleines positives γ, sodass sein Torsionswiderstand mit wachsender Spannung abnimmt.

Bei *Neusilber* ist β negativ, γ positiv und klein, der Torsionswiderstand nimmt also, jedenfalls bei kleineren Spannungen, mit wachsender Spannung ab.

Für *Bronze* habe ich nur einen einzigen Draht untersucht, sodass kein Schluss über die allgemeinen Constanten für Bronze zu ziehen ist. Der Torsionswiderstand des einzigen Drahtes nahm mit wachsender Spannung ab.

11. Zusammenfassung der Resultate.

Diese Untersuchung zeigt also:

1. dass eine Abhängigkeit der Torsionsconstante, bez. des specifischen Torsionswiderstandes m von der Spannung, die unter Berücksichtigung der höheren Glieder in dem elastischen Potential zu erwarten ist, wirklich vorkommt;

---

1) M. Cantone u. E. Michelucci, Rend. Linc. (5) **6.** p. 191 bis 198. 1897.

2. dass diese Abhängigkeit innerhalb der Fehlergrenzen der Experimente dem Gesetze $m = \alpha + \beta P + \gamma P^2$ folgt, wo m die Constante der Torsionselasticität, P die Spannung und α, β, γ Constanten sind;

3. dass wegen der Inhomogenität der Substanz der Drähte keine quantitativen Schlüsse über für die Substanz allgemein gültige Constanten α, β, γ aus Beobachtungen eines einzigen dünnen Drahtes zu ziehen sind, die dabei erhaltenen Werte von α, β, γ vielmehr nur das Verhalten des betreffenden Drahtes darstellen;

4. dass es aber trotzdem möglich ist, durch Beobachtungen einer Reihe verschieden dicker Drähte von derselben Substanz den Einfluss der Inhomogenität näherungsweise zu eliminiren und eine ungefähre Kenntnis der allgemeinen Constanten α, β, γ zu erlangen. Es zeigt sich so, dass der Torsionswiderstand bei Stahl, Eisen, Nickelin, Neusilber und nicht zu kupferhaltigem Messing mit wachsender Spannung abnimmt; dass er bei Kupfer erst zunimmt und nachher abnimmt, dass er bei Nickel stets zunimmt. Dies gilt zwischen der Spannung Null und der Elasticiätsgrenze.

Göttingen 1900.

(Eingegangen 9. October 1900.)

7. *Methode der Querströme und die Leitfähigkeit in durchströmten Gasen; von J. Stark.*

Bereits in früheren Arbeiten[1]) habe ich Versuche über Querleitung in durchströmten Gasen angestellt, um über die räumliche Verteilung der Leitfähigkeit Aufschluss zu erhalten. Da mir eine genaue Untersuchung der gewöhnlichen leuchtenden Entladung in verdünnten Gasen in dieser Richtung wichtig erschien, so stellte ich im vergangenen Winter entsprechende orientirende Versuche an und gab die Anregung zu weiteren Versuchen mit einem vorteilhafteren Verfahren. Da meiner Anregung nicht entsprochen wurde, wollte ich im bevorstehenden Winter die geplante Untersuchung selbst in die Hand nehmen; vorläufige Mitteilungen[2]) über meine Versuche und gewisse theoretische Ueberlegungen liess ich in der „Physikalischen Zeitschrift“ erscheinen. Nun ist unterdessen von H. A. Wilson[3]) eine Untersuchung von der beabsichtigten Art erschienen. Dies veranlasst mich, meine damaligen Resultate und die theoretischen Ueberlegungen, die ich daran knüpfe, ausführlich und ergänzt mitzuteilen.

I. Methode der Querströme.

1. *Zweck und Wesen der Methode.* — In linearen Leitern, die durchaus gleichmässig beschaffen sind, wird der Widerstand r zwischen zwei Querschnitten direct oder indirect aus der Grösse e/i oder $\partial e/\partial i$ (e Spannungsdifferenz, i Stromstärke) bestimmt; aus dem Gesamtwiderstand zwischen den

1) J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 942. 1899; Ann. d. Phys. 2. p. 64. 1900.

2) J. Stark, Physikal. Zeitschr. 1. p. 431 u. 439. 1900.

3) H. A. Wilson, Phil. Mag. (5) 49. p. 514. 1900.

ei Querschnitten lässt sich dann unter Berücksichtigung der imensionen des Leiters (q Querschnitt, l Länge) die specifische eitfähigkeit berechnen ($r = [l/\lambda . q]$).

Ist in einem Leiter die specifische Leitfähigkeit räumlich riabel, treten aber keine inneren elektromotorischen Kräfte n zu berücksichtigender Grösse in ihm auf, so lässt sich ch dann noch der Gesamtwiderstand zwischen zwei Querhnitten

$$\left(r = \frac{1}{q}\int\limits_0^l \frac{d\,l}{\lambda}\right)$$

ich den üblichen Methoden bestimmen; aber aus ihm lässt ch nicht mehr eine specifische Leitfähigkeit berechnen, da ese ja variabel ist.

Wenn in einem durchströmten Leiter aus irgend einem rund unabhängig von der äusseren elektromotorischen Kraft pannungsdifferenzen von unbekannter Grösse auftreten, dann irf der Widerstand zwischen zwei Querschnitten nicht mehr is e/i oder $\partial e/\partial l$ bestimmt, noch die Leitfähigkeit umgekehrt oportional dem Gefälle gesetzt werden.

Um nun für den Fall, dass die Leitfähigkeit räumlich variabel , insbesondere infolge des Durchganges eines Stromes, und für n Fall, dass innere Spannungsdifferenzen auftreten, Leitfähigiten an verschiedenen Stellen eines durchströmten flüssigen er flächenhaften, festen Leiters zu vergleichen, kann man h der Methode der Querströme bedienen. Diese besteht sentlich in Folgendem.

Man bringt an zwei Punkte einer Niveaufläche des durchssenden Stromes, an denen man die Leitfähigkeit kennen nen will, zwei punktförmige Elektroden; diese verbindet man rch eine Gleichstrom- (oder Wechselstrom-)quelle und ein pfindliches Galvanometer. Die verschiedenen Stromstärken, man für verschiedene Niveauflächen am Galvanometer abt, lassen dann die Leitfähigkeiten miteinander vergleichen, an den entsprechenden Stellen des Leiters herrschen.

2. *Theorie der Methode.* — Ein durchströmter Leiter soll ndrische Form haben; die Stromlinien laufen dann parallel er Axe, und die Niveauflächen sind Querschnitte, die auf

der Axe senkrecht stehen. An zwei Punkte einer Niveaufläche in einem Axenschnitt des Cylinders sollen in gleichen Abständen von der Axe zwei punktförmige Elektroden gebracht werden; diesen sei eine elektromotorische Kraft zugeführt, die unabhängig ist von derjenigen, die längs des Cylinders wirket.

Im stationären Zustand wird die Verteilung des Potentiales Φ in dem Cylinder unter dem Einfluss der an seinen Enden wirkenden Kraft gegeben durch die Gleichungen

$$\Delta \Phi = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0$$

(n innere Normale an dem Cylindermantel). Da die leitenden Querelektroden punktförmig sein sollen, gelten jene Gleichungen auch noch bei deren Anwesenheit.

Wirkt an den Querelektroden eine elektromotorische Kraft, so wird die von dieser im Innern des Cylinders hervorgebrachte Potentialverteilung durch die Gleichungen

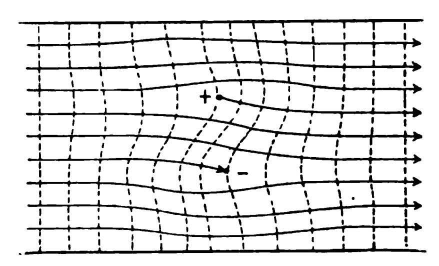
$$\Delta \varphi = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0$$

gegeben.

Sind nun die Endflächen des Cylinders den Querelektroden nicht sehr nahe und wirken gleichzeitig die elektromotorische Kraft des Längs- und diejenige des Querstromes, so wird die Potentialverteilung in der Umgebung der Querelektroden durch die Gleichungen

$$\Delta (\Phi + \varphi) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial (\Phi + \varphi)}{\partial n} = 0$$

dargestellt. Ihr Typus wird gegeben durch die nachstehende Figur. In dieser bedeuten die ausgezogenen Linien Strom-



linien, die gestrichelten Niveaulinien. Wie man sieht, sind an den Querelektroden die Stromlinien und Niveauflächen deformirt.

ı der einen Querelektrode selbst treten Stromlinien heraus
. laufen nach der Kathode des Cylinders und umgekehrt
ıgen in die andere Querelektrode Stromlinien ein, die von
Cylinderanode herkommen. Die Niveaufläche, die durch
Querelektroden geht und eben ist, wenn an diesen die
ktromotorische Kraft Null ist, wird doppelt gewölbt, wenn
se von Null verschieden ist.

Wir setzen zunächst voraus, dass bei Gegenwart und Ab-
ıenheit des Querstromes die Grösse und Verteilung der
tfähigkeit in der Nähe der Querelektroden dieselbe sei.
s Stromliniensystem, das sich unter dieser Voraussetzung
iebt, ist dann die Resultante aus dem System des Quer-
ımes für sich und demjenigen des Längsstromes für sich
ıäss den obigen Gleichungen. Die Stärke des Querstromes
darum bei Gegenwart des Längsstromes ebenso gross wie
dessen Abwesenheit, sie ist unter den gemachten Voraus-
ungen unabhängig von dem Gefälle des Längsstromes; der
lerstand zwischen den Querelektroden, der sich aus deren
nnungsdifferenz und der Stärke des Querstromes bei Ab-
enheit von Polarisation berechnen lässt, ist gerade so
ss, wie derjenige, der sich für die betreffende Partie des
ters bei Abwesenheit des Längsstromes ergäbe, vorausgesetzt
, dass die Grösse und die Verteilung der Leitfähigkeit un-
ändert bliebe.

Bringt man also die Querelektroden auf verschiedene
eauflächen des Längsstromes im Cylinder, lässt alle übrigen
'hältnisse ungeändert und bestimmt für die betreffenden
llen die Stärken des Querstromes, so lassen sich die an
ıen Stellen herrschenden Leitfähigkeiten mit dem Maass
Stromstärken miteinander vergleichen.

Ist E die elektromotorische Kraft, i die Stärke des Quer-
ımes, r sein äusserer Widerstand, w der für ihn in Be-
:ht kommende Widerstand zwischen den Querelektroden,
gilt bei Vernachlässigung von Polarisation

$$= E - i r \quad \text{und} \quad w_1 : w_2 \ldots = \frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} \ldots = \frac{E - i_1 r}{i_1} : \frac{E - i_2 r}{i_2} \ldots$$

ıgt man in den Cylinder an Stelle des untersuchten Leiters
n anderen von bekannter Leitfähigkeit λ' und bestimmt

das nunmehr für den Querstrom geltende w', so ist die Leitfähigkeit des ersten Leiters

$$\lambda = \frac{\lambda' w'}{w}.$$

Die vorstehenden Betrachtungen und Folgerungen gelten auf Grund des Principes der Superposition der elektrischen Ströme auch noch für den Fall, dass im Cylinder innere elektromotorische Kräfte auftreten, wenn diese nur in der Richtung der Cylinderaxe wirken, also keine Spannungsdifferenz zwischen den Querelektroden hervorbringen. Sie gelten aber dann nicht mehr streng, wenn die zu untersuchende Leitfähigkeit von der Stromdichte abhängt. Dann ändert sich ihre Verteilung mit derjenigen der Stromlinien und ist darum bei einer Uebereinanderlagerung des Längs- und des Querstromes eine andere, als wenn nur die Linien des Längsstromes vorhanden sind. Dieser Umstand bewirkt zudem, dass bei der Uebereinanderlagerung infolge der Aenderung der Verteilung der Leitfähigkeit die Niveauflächen des Längsstromes für sich eine Deformation erfahren, sodass nicht mehr die Bedingung erfüllt ist, dass die Querelektroden auf einer Niveaufläche des Längsstromes zu liegen haben. Darum kann in dem Falle, dass die Leitfähigkeit eine Function der Stromdichte ist, die Methode der Querströme nur in erster Annäherung den Wert der Leitfähigkeit in der Nähe der Qnerelektroden liefern.

Wenn der Querstrom an seinen Elektroden Polarisation hervorbringt, so sind die obigen Formeln nicht mehr genau. Aber da nach unseren Erfahrungen die Polarisation mit der Stromstärke zunimmt, so dürfen wir immer noch schliessen, dass einer grösseren Querstromstärke eine grössere Leitfähigkeit an der untersuchten Stelle entspricht. Und wir können die Beobachtung der Querstromstärken an verschiedenen Stellen eines durchströmten Leiters wenigstens zur Orientirung über die räumliche Variation der Leitfähigkeit benutzen. Uebrigens kann man die störende Wirkung der Polarisation bei der Bestimmung der Leitfähigkeit mittels Querströme dadurch umgehen, dass man einen Wechselstrom anwendet; man wird sich dann am besten der Methode des Wheatstone'schen Vierecks bedienen, indem man die Querelektroden und das

rischen ihnen liegende Leiterstück zu einer Seite des Vierks macht.

3. *Praxis der Methode.* — Um die in den vorstehenden eoretischen Betrachtungen geforderten Verhältnisse soweit wie öglich zu verwirklichen und brauchbare Resultate zu erhalten, ıt man bei der Anwendung der Methode folgendes zu behten.

Der Abstand der Querelektroden soll im allgemeinen rischen 0,5 und 2 cm liegen. Damit die Linien des Längsromes eine möglichst geringe Deformation erleiden und die eitfähigkeit durch die Gegenwart des Querstromes nicht gendert werde, soll dessen Stärke so klein sein, als überhaupt ie Empfindlichkeit des Galvanometers bez. des Telephons und ie Genauigkeit der Beobachtung zulassen.

Bei einem flächenhaften festen Leiter verwende man als uerelektroden Spitzen, die senkrecht aufzusetzen sind. In üssige Leiter führe man sehr dünne isolirende Stifte ein, die ls Seele einen Metalldraht enthalten, dessen Spitzen aus dem solator bis auf 1 mm frei als Querelektroden hervortreten.

Die Einstellung der Querelektroden auf eine Niveaufläche rüft man durch die Untersuchung, ob im Querstromkreis bei usschaltung seiner elektromotorischen Kraft die Stromstärke ull ist. Um den Einfluss einer nicht genauen Einstellung nnähernd zu beseitigen, bestimme man die Stärke des Querromes für seine zwei Richtungen und nehme daraus das ittel.

Der Kreis des Querstromes und derjenige des Längsromes haben sorgfältigst voneinander isolirt zu sein, abgesehen on ihrer Durchkreuzung an der Stelle der Querelektroden.

II. Querströme in durchströmten Gasen.

1. *Frühere Versuche und Resultate.* — W. Hittorf[1]) war r erste, der Versuche über Querleitung in verdünnten, durchömten Gasen anstellte. Der Längsstrom wurde bei ihm n einer Hochspannungsbatterie geliefert; die Gassäule war

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 614. 1879.

ein Kreiscylinder; die Querelektroden, die senkrecht zu dessen Axe conaxial zu einander in das Gas tauchten, waren dünne Platindrähte. Hittorf stellte fest, dass schon eine kleine elektromotorische Kraft genügt, um einen Strom zwischen den Querelektroden zu unterhalten. Er begnügte sich in der Hauptsache mit dem Nachweis dieser Erscheinung und schloss aus ihr, dass ein durchströmtes Gas auch senkrecht zur Stromrichtung Leitfähigkeit besitze.

C. A. Mebius[1]) hat den Versuch Hittorf's unter Beibehaltung von dessen Methode (Hochspannungsbatterie, Querelektroden klein und nahe, kleine elektromotorische Kraft) mit dem gleichen Erfolg wiederholt. Um die Querleitung in verschiedenen Teilen der Entladung untersuchen zu können, richtete er die Kathode verschiebbar ein. Er fand folgendes: „Befanden sich die Sonden (Querelektroden) in der Nähe der Kathode in dem dunklen Kathodenraum, war der Ausschlag sehr klein, nur einige Scalenteile. An der negativen Glimmschicht nahm der Ausschlag bedeutend zu, und in dem Glimmlicht selbst betrug derselbe 500 Sct. oder mehr. In dem dunklen Raum zwischen dem negativen und positiven Licht war der Ausschlag etwas kleiner, aber jedenfalls ziemlich bedeutend, und im positiven Licht bekam man einen beinahe constanten Ausschlag von nahezu 50 Sct. Der Ausschlag ist natürlich von der Zahl der Elemente in der Bahn des Transversalstromes, sowie von der Stärke des Hauptstromes abhängig." Folgerungen aus seinen Beobachtungen zog Mebius nicht, er legte ihnen auch keinen Wert bei.

H. Hertz[2]) fand, dass zwischen zwei nahen Elektroden eine (Bogen-)Entladung ausgelöst wird, wenn senkrecht dazu eine zweite Entladung mittels einer höheren Spannung erzwungen wird. Die Querelektroden waren bei ihm durch eine grössere Zahl von Elementen verbunden. Der Längsstrom wurde von einem Inductorium geliefert.

E. Wiedemann und H. Ebert[3]) legten bei ihrer Unter-

---

1) C. A. Mebius, Wied. Ann. **59.** p. 545. 1896.
2) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 813. 1883.
3) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **35.** p. 220. 1888.

uchung der Transversalleitung an die Längselektroden eine ufluenzmaschine, an die Querelektroden ebenfalls eine Influenz-maschine oder eine Accumulatorenbatterie von 600 Zellen. Sie inden, dass die Querentladung durch die Längsentladung er-ichtert werde. Sie behaupten[1], dass „innerhalb einer in eine rimäre Entladung eintauchenden mit einer Elektricitätsquelle erbundenen Funkenstrecke, also in der elektroluminescirenden uft, keine Leitung im gewöhnlichen Sinne stattfinde". Nach hnen kommt die Erleichterung der Querentladung dadurch u stande, dass durch die primäre Entladung die zur secun-ären notwendige Spannung herabgesetzt werde. E. Wiede-mann[2]) spricht von der Querleitung bei kleiner elektro-motorischer Kraft als von einem „Elektricitätsverlust durch erstreuung".

Eine eigene hierher gehörige Gruppe bilden die Versuche on A. Schuster[3]) und S. Arrhenius.[4]) Beide wollten nicht ne Querleitung in einem durchströmten Gas untersuchen, ndern die Leitung in einem Gas, das nur mit einem anderen urchströmten communicirt. Sie glaubten dies dadurch zu er-ichen, dass sie innerhalb des Entladegefässes, aber ausser-alb der sichtbaren Bahn einer Inductoriumentladung, einen trom zwischen zwei Elektroden von einer kleinen elektro-otorischen Kraft unterhalten liessen.

S. Arrhenius glaubte, dass das von ultraviolettem Lichte estrahlte oder phosphorescirende Gas eine Art elektrolytischer eitfähigkeit annehme. A. Schuster suchte die Erklärung ines Versuches darin, dass von der primären Entladebahn tfähige Teilchen in den Gasraum diffundiren, in dem sich e secundären Elektroden befinden.

In Wirklichkeit sind zweifellos gleichzeitig beide Momente rksam, ausserdem aber zweigen sich auch in das Gebiet der cundären Elektroden Teile der Hauptentladung ab und be-flussen hier die Leitfähigkeit.

---

1) l. c. p. 233.
2) l. c. p. 256.
3) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 42. p. 375. 1887.
4) S. Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

Endlich sind noch zwei hierher gehörige Versuche besonderer Art anzuführen. Man kann sich die Frage vorlegen, wie die Leitfähigkeit eines Gases, das unabhängig von elektrischen Kräften aus irgend einem Grunde leitfähig ist, dadurch verändert wird, dass es von einem elektrischen Strom durchflossen wird.

W. Giese[1]) sandte senkrecht zu einem Strom, der durch leitende Flammengase floss, einen zweiten und fand, dass dieser durch die Anwesenheit des ersten geschwächt wurde. Die Erklärung dieser Erscheinung vermutete er darin, dass die positiven und negativen Ionen, welche die Leitung vermitteln, bei Anwesenheit elektrischer Kräfte schneller als bei Abwesenheit wieder zu elektrisch neutralen Teilchen zusammentreten.

Als ich in dem verdünnten, erhitzten leitenden Gas einer Glühlampe zwischen zwei Metallelektroden einen Strom übergehen liess und senkrecht dazu einen zweiten, fand ich, dass der Querstrom vor der Anode stärker, vor der Kathode schwächer war, als wenn überhaupt kein Längsstrom floss.[2]) In einer späteren Arbeit[3]) erklärte ich diese Beobachtung damit, dass infolge der Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen an der Kathode eine Verminderung der leitfähigen Teilchen, an der Anode eine Vermehrung eintreten soll. Soweit sich diese Erklärung auf die Kathode bezieht, möchte ich sie beibehalten; die Erhöhung der Leitfähigkeit an der Anode möchte ich dagegen nicht auf die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten zurückführen, sondern damit erklären, dass durch die im Längsstrom nach der Anode zu sich bewegenden negativen Teilchen infolge ihrer ionisirenden Wirkung die Leitfähigkeit erhöht werde.

2. *Neue Versuche.* — Wie eingangs bemerkt, stellte ich über die Querleitung durchströmter Gase neue Versuche an. Ich benutzte eine 30 cm lange, 3 cm weite cylindrische Röhre mit

1) W. Giese, Wied. Ann. 17. p. 253—256. 1882.
2) J. Stark, Wied. Ann. 68. p. 945. 1899.
3) J. Stark, Ann. d. Phys. 2. p. 62. 1900.

Scheibenelektroden aus Aluminium; senkrecht zu ihrer Axe waren in sie 5 Paare von Querelektroden eingeführt. Diese waren dünne Platindrähte mit Einschmelzglas bis auf 1 mm umhüllt, ihre Spitzen waren ungefähr 1 cm voneinander entfernt.

Die Querelektroden wurden verbunden durch eine Batterie von 5—10 Accumulatoren und ein empfindliches Galvanometer im Nebenschluss zu einem Rheostaten. Der ausserhalb der Röhre liegende Teil des Querstromes war von dem Längsstrom sorgfältig isolirt. Dieser, stetig für ein eingeschaltetes Telephon, wurde von einer Batterie von 2000 kleinen Accumulatoren geliefert.

Räumliche Variation der Stärke der Querströme.

Es zeigte sich zunächst, dass es schwer hält, die Querelektroden so zu stellen, dass durch sie kein Teil des Hauptstromes sich abzweigt, dass sie also genau auf einer Niveaufläche liegen. Es war dies in meinen Messungen nur bei einigen Elektrodenpaaren mit grosser Annäherung der Fall. Ferner dürfen die Querstromstärken verschiedener Elektrodenpaare nicht miteinander verglichen werden, da die Unterschiede in der Oberfläche und dem Abstand der Elektroden zu grossen Einfluss haben.

Um gleichwohl die Leitfähigkeiten von verschiedenen Stellen des durchströmten Gases miteinander vergleichen zu können, verfuhr ich folgendermaassen. Es wurde mit einem bestimmten Elektrodenpaar die Stärke des Querstromes, z. B. in einer leuchtenden positiven Schicht, bestimmt; dann wurde der Längsstrom umgekehrt und abermals mit demselben Elektrodenpaar, das aber nun zufällig in einer dunklen Schicht liegen mochte, die Stärke des Querstromes bestimmt.

Auf die vorstehende Weise wurden immer die Querstromstärken an je zwei Stellen der Entladung miteinander verglichen. Um sie an mehr Stellen miteinander in Beziehung setzen zu können, benutzte ich den Umstand, dass die Querstromstärke innerhalb der relativ langen, positiven Lichtsäule mit grosser Annäherung constant ist. So kam ich zu folgendem allgemeinen Resultat: *in den leuchtenden Räumen* (positive ungeschichtete Lichtsäule, positive leuchtende Schicht, negative

Glimmschicht) *ist die Stärke eines Querstromes immer grösser als in den unmittelbar benachbarten dunklen Räumen* (dunkle, positive Schicht, dunkler Trennungsraum, dunkler Kathodenraum)[1]); *im dunklen Kathodenraume ist sie am kleinsten, in der negativen Glimmschicht am grössten.*

Wie gesagt, wollte ich unter Benutzung der gemachten Erfahrungen eine Untersuchung der Querleitung mit verschiebbaren Elektroden ausführen lassen oder selbst in die Hand nehmen. Dieser Absicht ist nun H. A. Wilson[2]) mit der bereits erwähnten, vor kurzem veröffentlichten Untersuchung von der geplanten Art zuvor gekommen. Er benutzte als Quelle für den Längsstrom ebenfalls eine Hochspannungsbatterie. Die elektromotorische Kraft des Querstromes war klein; die Querelektroden waren dünne, schmale Platinbleche; gegen sie liessen sich die Elektroden des Längsstromes verschieben.

Wilson's Resultate decken sich nun vollkommen mit den meinigen. Nach den Curven, die er von der Stärke des Querstromes an verschiedenen Stellen des Längsstromes giebt, ist diese am kleinsten im dunklen Kathodenraume, erreicht ein absolutes Maximum in der negativen Glimmschicht, fällt zu einem relativen Minimum in dem dunklen Trennungsraume und steigt in der positiven Lichtsäule wieder zu einem verflachten Maximum; bei deren Schichtung besitzt sie in den leuchtenden Partien relative Maxima, in den dunklen relative Minima.

Nur in einem Falle scheint eine Ausnahme von der oben angegebenen Regel vorzuliegen. Bei einer Curve, die Wilson giebt, ist das elektrische Leuchten auf eine dünne Schicht an der Anode und an der Kathode beschränkt und dazwischen liegt ein langer, dunkler Raum; die Stärke des Querstromes fällt in diesem Fall von der Kathode gegen die Anode zu sehr schnell zu einem relativen Minimum und erhebt sich dann wieder zu einem langgestreckten, verflachten relativen Maximum. Das ganze Aussehen der Entladung und der Umstand, dass sie Wilson bei ziemlich hoher Gasdichte erhielt, zeigen, dass

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 1. p. 433. 1900.

2) H. A. Wilson, Phil. Mag. (5) 49. p. 514—516. 1900.

man es hier mit der bei hohen Dichten auftretenden dunklen Entladung zu thun hat, in der das Gefälle in dem dunklen Raum an der Anode ein breites relatives Maximum, in seinem Ende an der Kathode ein relatives Minimum des Gefälles besitzt. Und ich habe bereits in einer früheren Arbeit[1]) darauf hingewiesen, dass man wahrscheinlich auch in diesem Falle längs dieses Maximums ein Strahlungsmaximum vor sich hat, das sich nur unserem Auge entzieht. Darum hat vermutlich auch in dieser scheinbaren Ausnahme die Stärke des Querstromes in dem „dunklen Strahlungsmaximum“ an der Anode ein relatives Maximum und in dem wirklich dunklen Trennungsraum zwischen der „dunklen positiven Lichtsäule“ und der dünnen Glimmschicht an der Kathode ein relatives Minimum.

Den Grund dafür, dass in den leuchtenden Räumen die Stärke des Querstromes grösser ist als in den dunklen, sieht Wilson darin, dass die von der Entladung erregte Strahlung an den Platinelektroden Ionisation bewirken soll. Ich vertrete, wie unten dargelegt ist, eine andere Ansicht.

Abhängigkeit der Querstromstärke von der Längsstromstärke.

Eine andere Frage bezüglich der Querleitung lässt sich mit feststehenden Querelektroden behandeln, das ist die Abhängigkeit der Stärke des Querstromes von derjenigen des Längsstromes. Ich habe diese im ungeschichteten positiven Licht in der angegebenen Weise untersucht, indem ich die Verhältnisse im Querstromkreis unverändert liess und die Stärke des Hauptstromes variirte. Ich fand folgendes. *Bleibt der Querschnitt der positiven Lichtsäule constant, so nimmt die Stärke des Querstromes proportional mit derjenigen des Längsstromes zu;* und zwar kann sie dieser proportional gesetzt werden, da die Gerade, welche diese Beziehung darstellt, nahezu durch die Stärke Null des Längsstromes läuft. Statt Stärke des Längsstromes ist indessen besser Dichte zu setzen.

Wie sehr die Stärke des Querstromes von der Dichte des Längsstromes an seinen Elektroden abhängt, fällt besonders

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 3. p. 239. 1900.

bei relativ hoher Dichte des Gases auf, bei welcher der Querschnitt der positiven Lichtsäule sich leicht ändert, ohne dass dies im gleichen Maasse von der Stromstärke gilt. Sowie in diesem Falle der Querschnitt zu- oder abnimmt, wächst oder fällt bedeutend die Stärke des Querstromes.

Ich habe die Abhängigkeit der Stärke des Querstromes von der Längsstromstärke auch im dunklen Trennungsraum untersucht. Hier nimmt jene ebenfalls zu, wenn diese wächst, aber zuerst beträchtlich schwächer, dann etwas stärker als in der positiven Lichtsäule. Dies mag sich daraus erklären, dass mit wachsender Stromstärke die Strahlen des negativen Glimmlichtes, in dem ja die Stärke des Querstromes am grössten ist, sich ausdehnen und bis zu den Querelektroden vordringen.

III. Die Leitfähigkeit durchströmter Gase.

1. *Allgemeines.* — Es befestigt sich mehr und mehr die Erkenntnis, dass in durchströmten Gasen einzelne positive und negative Teilchen vorhanden sind und durch ihre Bewegung unter dem Einfluss des Gefälles die elektrische Strömung darstellen. Diese Auffassung entspricht unserer Vorstellung von der Stromleitung in Elektrolyten. Wir sind berechtigt, wie bei diesen so bei durchströmten Gasen von einer Leitfähigkeit zu sprechen. Eine andere Frage ist freilich, wie weit dieser Begriff zur Analyse der elektrischen Strömung in Gasen praktischen Wert besitzt und wie er zu modificiren ist.

Die Leitfähigkeit ist ursprünglich als eine Grösse definirt worden, welche dem Verhältnis von Stromstärke und Gefälle proportional ist. In der Ionentheorie hat die Leitfähigkeit die Bedeutung einer Geschwindigkeit erhalten. Dieser Auffassung liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die elektrischen Teilchen mit einer mittleren gleichförmigen Geschwindigkeit, die proportional der elektrischen Kraft ist und deren Richtung hat, fortbewegt werden und keine Beschleunigung erfahren. Diese Anschauung entspricht nun auch der Wirklichkeit bei den gewöhnlichen metallischen und elektrolytischen Leitern. Es fragt sich indes, ob jene Voraussetzung auch noch bei Gasen ausnahmslos zutrifft.

Zu dieser Frage ist folgendes zu bemerken. In vielen Fällen, insbesondere bei grösseren Dichten eines Gases erfolgt in diesem die elektrische Bewegung der Ionen mit grosser Annäherung gemäss jener Voraussetzung; ihre mittlere Geschwindigkeit ist also bei Abwesenheit innerer elektromotorischer Kräfte an den einzelnen Stellen proportional der wirkenden Kraft und hält deren Richtung ein. Dies gilt auch in der ungeschichteten positiven Lichtsäule. Indes scheint schon bei höheren Dichten in der Nähe der Kathode, bei geringen Dichten in allen Teilen der Entladung jene Annahme nicht mehr zutreffend zu sein.[1]) Hier kann, besonders bei starken Kräften, die Geschwindigkeit der Ionen abhängig sein von der Kraft in vorausgehenden Querschnitten, sodass dann die Geschwindigkeiten an den einzelnen Stellen nicht mehr proportional den dort herrschenden Kräften sind und auch deren Richtung nicht mehr genau einhalten. Ich habe in einer früheren Arbeit[2]) diese Erscheinung mit Ionenschuss bezeichnet. Da wo dieser auftritt, ist die Grösse Leitfähigkeit jedenfalls nicht mehr ausreichend zu einer genauen Analyse und Darstellung des elektrischen Vorganges; hier kann sie nur zu einer ersten Annäherung benutzt werden oder nur zu einer Charakteristik des Ionisationszustandes des durchströmten Gases dienen.

Es scheint, dass der nächste Fortschritt in der Erkenntnis des elektrischen Ausgleiches in Gasen in dieser Richtung erfolgen und zu einer Erweiterung der Ionentheorie führen wird. In dieser Abhandlung kann indes nicht auf den Ionenschuss eingegangen werden; hier soll die Leitfähigkeit durchströmter Gase behandelt werden, insoweit sie zu einer ersten Annäherung in der Auffassung der elektrischen Leitung in Gasen dient.

Machen wir uns auf Grund der Ionentheorie der elektrolytischen Leitung noch klarer, was wir unter der elektrischen Leitfähigkeit von Gasen zu verstehen haben.

Wie bei Elektrolyten soll auch bei Gasen die Leitfähigkeit λ aus zwei Teilen zusammengesetzt werden, einem Teil π,

---

1) Vgl. J. Stark, Physik. Zeitschr. 1. p. 431. 1900.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 1. p. 440. 1900.

welcher den positiven Teilchen oder Ionen, und einem zweiten ν, welcher den negativen entspricht. Es sei $\lambda = \pi + \nu$. π sei proportional der Geschwindigkeit u, welche ein positives Ion unter der Kraft Eins annimmt, ferner proportional der Anzahl p der positiven Ionen in der Volumeneinheit. Wenn ε die Ladung des Ions bezeichnet, so ist (elektromagnetisches Maasssystem)

$$\pi = p \, . \, \varepsilon \, . \, u \, .$$

Ist v die absolute Beweglichkeit des negativen Ions, n die specifische negative Ionenzahl, so gilt analog

$$\nu = n \, . \, \varepsilon \, . \, v \, .$$

Bei Elektrolyten ist nun $p = n = N$, d. h. es sind in jeder Volumeneinheit gleich viel positive und negative Ionen enthalten; demgemäss gilt für sie

$$\lambda = N \, . \, \varepsilon \, . \, (u + v) \, .$$

Bei Gasen soll indes die Möglichkeit zugelassen werden, dass $p \gtrless n$ ist, dass also im Innern eines durchströmten Gases wahre Ladungen auftreten; für sie gilt darum allgemein

$$\lambda = \varepsilon \, (p \, . \, u + n \, . \, v) \, .$$

Die absoluten Beweglichkeiten u und v hängen bei Gasen in erster Linie von der Dichte ab, sie wachsen, wenn diese abnimmt, indem sie ihr wahrscheinlich umgekehrt proportional sind. Bei geringen Dichten nehmen sie im Vergleich zu den Beweglichkeiten der Elektrolyte sehr grosse Werte an. Dagegen sind p und n im allgemeinen verhältnismässig klein.

2. *Räumliche Variation der Leitfähigkeit.* — Zweifellos bringt ein Querstrom in Gasen an seinen Elektroden Polarisation hervor. Dazu kommt, dass in durchströmten Gasen die Leitfähigkeit eine Function der Stromdichte ist (vgl. unten). Aus diesen Gründen (vgl. p. 496) ist klar, dass die Methode der Querströme nur in roher Annäherung die räumliche Verteilung der Leitfähigkeit in durchströmten Gasen geben kann. Doch können wir sie, in Ermangelung besserer Methoden, einstweilen benutzen, um einen ersten Aufschluss darüber zu erhalten.

Nehmen wir an, dass die räumliche Verteilung der Leitfähigkeit parallel geht der räumlichen Variation der Querstromstärke in durchströmten Gasen, so können wir aus dieser über jene folgendes schliessen.

Die Versuche mit Querströmen lehren zunächst, dass *innerhalb eines durchströmten Gases die Leitfähigkeit im allgemeinen räumlich variabel ist.* Sodann liefern sie das wichtige Resultat, dass *in den leuchtenden Räumen die Leitfähigkeit in der Regel grösser ist als in den unmittelbar benachbarten dunklen; am grössten ist sie in der negativen Glimmschicht, am kleinsten in dem dunklen Raume unmittelbar an der Kathode; in den leuchtenden positiven Schichten ist sie grösser als in den dunklen.* Das gleiche lässt sich von der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen positiven und negativen Ionen sagen, da die Beweglichkeiten räumlich wohl so gut wie constant sind.

Für den Fall, dass ein Gas schon unabhängig von elektrischen Kräften leitend ist, zeigt die Untersuchung mit Querströmen, dass durch einen Strom die Leitfähigkeit in der Weise verändert wird, dass sie an der Kathode gegen diese zu abnimmt.

3. *Leitfähigkeit und Gefälle.* — Durch die Messungen Graham's[1]) und anderer wissen wir über den Verlauf des Gefälles in durchströmten verdünnten Gasen folgendes. Im dunklen Raum an der Kathode steigt es rasch zu sehr hohen Werten an, die niedrigsten Werte erreicht es an der Grenze des dunklen Kathodenraumes und der negativen Glimmschicht; in den leuchtenden Räumen besitzt es in der Regel relative Maxima, in den dunklen relative Minima, so insbesondere in der positiven geschichteten Lichtsäule.

Setzt man auch für Gase die Leitfähigkeit umgekehrt proportional dem Gefälle, so ergiebt sich aus dem Vorstehenden in Uebereinstimmung mit den obigen Resultaten, dass die Leitfähigkeit im dunklen Kathodenraum klein, in der negativen Glimmschicht gross sein muss. Dagegen müssten in den leuchtenden Räumen relative Minima, in den dunklen relative

---

1) W. P. Graham, Wied. Ann. **64**. p. 49. 1897.

Maxima der Leitfähigkeit liegen. Dies widerspricht aber den Beobachtungen mit den Querströmen.

Dieser Widerspruch scheint sich zu Ungunsten der theoretischen Folgerung in folgender Weise zu erklären. In einem durchströmten Gas treten unter Umständen unabhängig von einer äusseren elektromotorischen Kraft innere Spannungsdifferenzen auf. Diese rühren sicher zum Teil von dem Concentrationsgefälle der dissociirten Teilchen her, in der Hauptsache scheinen sie jedoch verursacht zu sein durch innere wahre Ladungen. Innerhalb einer Schicht einer solchen Ladung ist eine Fläche vorhanden, in der die von dieser herrührende Kraft Null ist; rechts und links von dieser Nullfläche übt die Ladung Kräfte aus in entgegengesetzter Richtung. Diese Kräfte lagern sich nun auf das Gefälle, dass eine äussere elektromotorische Kraft in dem Gase hervorbringt. Auf der einen Seite der Nullfläche wird dadurch das Gefälle vergrössert, auf der anderen verkleinert; folgen mehrere geladene Schichten aufeinander, so bewirken sie, dass das Gesamtgefälle, das sich der Messung darbietet, längs der Strombahn relative Maxima und Minima annimmt.

Dieses Auftreten von inneren Spannungsdifferenzen erlaubt nun im allgemeinen nicht, den zwischen zwei Querschnitten liegenden Gesamtwiderstand aus der Spannungsdifferenz zu berechnen oder die Leitfähigkeit umgekehrt proportional dem Gefälle zu setzen. Eben aus diesem Grunde muss zur Ermittelung der Leitfähigkeit in durchströmten Gasen zu der rohen Methode der Querströme gegriffen werden.

Nur in einer längeren ungeschichteten positiven Lichtsäule kann man gemäss der räumlichen Constanz der Leitfähigkeit und des Gefälles den Widerstand zwischen zwei Querschnitten und die Leitfähigkeit aus Spannungsdifferenz und Stromstärke berechnen und gerade diesen Umstand zur Definition der Leitfähigkeit eines durchströmten Gases benutzen.

Das Zusammenfallen der relativen Maxima und Minima des Gefälles und der Leitfähigkeit wird weiter unten erklärt.

4. *Leitfähigkeit und Stromstärke.* — Ein Gas kann durch verschiedene Mittel in den leitfähigen Zustand übergeführt werden, so durch starke Erhitzung, durch Röntgen- oder Uran-

strahlen. Wichtig ist, dass auch die Kathoden- und Canalstrahlen, oder mit anderen Worten elektrisch bewegte positive oder negative Teilchen die Eigenschaft besitzen, ein von ihnen durchsetztes Gas mittelbar oder unmittelbar aus irgend welchen Gründen zu ionisiren.

Von verschiedenen Seiten ist darauf hingewiesen worden, dass die Strahlen, die von der Kathode ausgehen, in deren Nähe das Gas leitend machen und dadurch ein Sinken des Gefälles hervorrufen müssen. Diese Auffassung hat man auf die ganze Strombahn und auf alle elektrisch wandernden positiven und negativen Teilchen auszudehnen.[1]) Zu beachten ist dabei, dass die ionisirende Wirkung der negativen Ionen, wahrscheinlich infolge ihrer grösseren Geschwindigkeit, grösser ist als diejenige der positiven.

Indem also ein Strom in einem Gas durch sein Gefälle Ionen in Bewegung setzt, verbessert er sich selbst die Leitfähigkeit auf seiner Bahn oder hält den stationären Zustand aufrecht, in dem jedes Volumenelement eine bestimmte Anzahl positiver und negativer Ionen besitzt. Man hat sich vorzustellen, dass in jedem Volumenelement des durchströmten Gases beständig einerseits Ionen durch Wiedervereinigung zu elektrisch neutralen Teilchen verschwinden, andererseits aber aus solchen Teilchen auch wieder Ionen neu gebildet werden infolge der ionisirenden Wirkung der vom Strom fortbewegten Ionen.

Dadurch, dass ein Strom durch die Wirkung seiner wandernden Ionen die Leitfähigkeit eines Gases erhöht, erscheint diese als eine Function der Stromstärke. Wie die Untersuchung mit Querströmen lehrt, *nimmt die Leitfähigkeit eines durchströmten Gases mit der Stromdichte zu und ab.*

In der ungeschichteten positiven Lichtsäule ist nach den obigen Versuchen die Leitfähigkeit angenähert proportional der Stromdichte. Es ist also in ihr das Verhältnis von Stromstärke und Leitfähigkeit angenähert constant. Dies entspricht der Thatsache, dass in der positiven Lichtsäule das Gefälle wenigstens in weiteren Röhren so gut wie unabhängig von der Stromstärke ist und einen constanten Wert besitzt.

---

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **50**. p. 278. 1900.

5. *Elektrische Aenderung der Concentration.* — Ich habe bereits in einer früheren Arbeit[1]) darauf hingewiesen, dass der n verdünnten Gasen bedeutende Unterschied der Geschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen eine Verdünnung der elektrisch leitenden Teilchen unmittelbar an der Kathode zur Folge haben muss. In diesem Umstand ist eine der Ursachen zu sehen, welche die Leitfähigkeit an der Kathode so bedeutend herabsetzen. Noch eine andere Art der Aenderung der Leitfähigkeit durch die elektrische Strömung müssen wir in verdünnten Gasen zulassen.

Die Stärke des Gesamtstromes in einem Leiter sei J_g; dieser sei zerlegt in einen Strom der positiven Teilchen von der Stärke J_p und einen der negativen von der Stärke J_n. Für den stationären Zustand muss gelten

$$\frac{\partial J_g}{\partial x} = \frac{\partial J_p}{\partial x} + \frac{\partial J_n}{\partial x} = 0.$$

Wir halten nun an dieser Bedingung fest, lassen aber die Möglichkeit zu, dass J_p und J_n räumlich variiren; es sei also an gewissen Stellen weder $\partial J_p / \partial x$ noch $\partial J_n / \partial x$ Null, wohl aber

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} + \frac{\partial J_n}{\partial x}.$$

In einem bestimmten Querschnitt nehme nun in der Richtung nach der Kathode J_p auf $J_p - \partial J_p$ ab. Dann müssen in dem Querschnitt $k . \partial J_p$ positive Ionen abgeschieden werden. Gleichzeitig muss aber die negative Stromstärke ebenfalls in dem Querschnitt abnehmen, nur in entgegengesetzter Richtung und zwar von J_n auf $J_n - \partial J_n$; demgemäss müssen dort auch $k . \partial J_n$ negative Ionen abgeschieden werden. Da ∂J_p und ∂J_n numerisch gleich gross sind, so werden ebensoviele positive wie negative Ionen abgeschieden. Nimmt dagegen an einer Stelle J_p in der Richtung nach der Kathode zu, so werden dort gleich viele positive und negative Ionen von der elektrischen Strömung weggeführt.

Wenn also in einem Leiter die Stärken des positiven und des negativen Stromes räumlich variiren, so erfolgt an gewissen Stellen eine Zufuhr, an anderen eine Wegfuhr der elektrischen Teilchen,

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 2. p. 62. 1900.

und auf diese Weise wird deren Concentration durch die elektrische Strömung verändert. Die Erhöhung der Concentration an den Verdichtungsstellen findet ihr Ende im stationären Zustand, wenn dort durch Wiedervereinigung zu elektrisch neutralen Teilchen ebensoviele Ionen verschwinden, als durch die elektrische Strömung zugeführt oder neu geschaffen werden. An jenen Stellen hat dann auch *die Gasdichte etwas höhere Werte, als an benachbarten Verdünnungsstellen bei gleicher Temperatur.*

Das Auftreten innerer Ladungen oder eine Verschiedenheit von p und n in Gasen bedingt eine relative räumliche Variation der positiven und der negativen Leitfähigkeit

$$(\pi = p \,.\, \varepsilon \,.\, u\,, \quad \nu = n \,.\, \varepsilon \,.\, v),$$

dadurch wird aber eine relative räumliche Variation der Stärke des positiven und negativen Stromes veranlasst, und diese zieht dann wieder die eben betrachtete Aenderung der Leitfähigkeit durch die elektrische Strömung nach sich.

Die Stellen, wo die positive Leitfähigkeit und Stromstärke nach der Kathode zu abnehmen, sind nun diejenigen, wo auf eine positive innere Ladung eine negative folgt, oder die Stellen, an denen ein relatives Maximum des Gefälles liegt. An den Stellen also, wo das Gefälle und in der Regel auch das elektrische Leuchten relative Maxima besitzt, wird durch die elektrische Strömung die Zahl der positiven und negativen Ionen und damit auch die Leitfähigkeit vergrössert, dagegen verkleinert, wie leicht zu sehen ist, an den Stellen relativer Minima des Gefälles.

Resultate.

1. Die Stärke eines Querstromes ist unabhängig von dem Gefälle des Längsstromes; aus ihr lässt sich die Leitfähigkeit an dem Ort der Querelektroden angenähert bestimmen.

2. Die Leitfähigkeit in durchströmten Gasen ist im allgemeinen räumlich variabel; sie ist in den leuchtenden Räumen in der Regel grösser, als in den benachbarten dunklen.

3. Die räumliche Variation der Leitfähigkeit erfolgt zum Teil nicht nach Maassgabe der räumlichen Variation des Ge-

fälles. Dies erklärt sich aus dem Auftreten innerer Spannungsdifferenzen.

4. Gemäss der ionisirenden Wirkung der elektrisch wandernden Teilchen nimmt in einem Gas die Leitfähigkeit mit der Stromdichte zu.

5. Bei räumlicher Variation der Stärke des positiven und des negativen Stromes veranlasst die elektrische Strömung eine Aenderung der Concentration der Ionen und damit der Leitfähigkeit.

Göttingen, Physik. Inst. d. Univ., September 1900.

(Eingegangen 26. September 1900.)

8. *Ueber unipolare Induction und den Pohl'schen Versuch; von Ernst Lecher.*

Die Erscheinungen der unipolaren Induction wurden in verschiedener Weise zu erklären versucht, entweder durch Einführung von Fernwirkungen oder mittels der Kraftlinien Faraday's. Des Letzteren Anschauungen traten immer mehr in den Vordergrund, besonders durch das riesige Anwachsen der Elektrotechnik, welche — sehr zu ihrem Vorteile — in den einschlägigen Gebieten ausschliesslich mit Kraftlinien zu arbeiten gewohnt ist. In der rein wissenschaftlichen Physik aber ist oft ein Vermengen dieser beiden Auffassungen eingetreten und selbst Lehrbücher ersten Ranges und neuesten Datums zeigen — wohl um pädagogische Schwerfälligkeiten zu meiden — gewisse Rückfälle in liebgewonnene Fernwirkungsgewohnheiten.

Das Missverständnis zwischen Hrn. W. König[1]) und mir entspringt, wie ich glaube, einem solchen Confundiren zweier nicht immer ganz vereinbarer Ideenkreise.

Ich hielt es nämlich für dankbar, strenge auf dem Standpunkte Faraday's zu bleiben. Dabei denke ich an die späteren Arbeiten dieses Forschers, dessen Begriffe von Kraftlinien sich ja erst allmählich ausbildeten.[2]) Als hinreichender Ausgangspunkt diene mir der einzige Satz: *Eine elektromotorische Kraft entsteht, wenn ein Leiter Kraftlinien schneidet.*

Ich trat gegen jene Fassung des Biot-Savart'schen Elementargesetzes auf, wonach ein Magnetpol längs den Kraftlinien um einen linearen Leiter rotire.[3]) Hier ist der Fernwirkungsbegriff des „Poles" mit dem Faraday'schen Kraftlinienbegriffe in einer zwar pädagogisch unendlich bequemen, aber nicht einwandfreien Weise verknüpft.

1) W. König, Ann. d. Phys. **2.** p. 854. 1900.
2) E. Lecher, Wied. Ann. **69.** p. 784. 1899.
3) E. Lecher, Wied. Ann. **54.** p. 282. 1895; **69.** p. 781. 1899.

Vermutung über die Angriffspunkte der Kräfte.

Wenn wir sagen, dass Kraftlinien nur auf Kraftlinien wirken können, so würde es oft schwer fallen, die Richtungen und Angriffspunkte der Kräfte genau anzugeben. Es erscheint mir besser an jenen Stellen, wo die Kraftlinien eines Systems mit einem zweiten Leiter (oder Magneten) in Berührung kommen, die Angriffspunkte der Kräfte zu suchen. *Man fasse aber immer zuerst den Vorgang der Induction ins Auge.* Ich will diesen Grundsatz an drei Beispielen erläutern:

a) Betrachten wir zuerst die ponderomotorische Wirkung zweier stromdurchflossener Leiter I und II aufeinander.

Um über den Angriffspunkt der Kräfte Aufschluss zu erlangen, sei Leiter I zunächst stromlos, hingegen Leiter II stromdurchflossen; es sind somit nur die von II erzeugten Kraftlinien vorhanden. Bei einer relativen Bewegung von I gegen II werden somit (im allgemeinen) durch den Leiter I die Kraftlinien von II geschnitten und in I ein Strom inducirt, dessen Entstehungsursache zunächst einen Contact der Kraftlinien von II mit dem Leiter I voraussetzt: es ist also jedenfalls — örtlich — in I die Entstehungsursache des inducirten Stromes zu suchen.

Denken wir nun an die analoge ponderomotorische Wirkung von I gegen II, so liegt sicher — örtlich — an derselben Stelle der Sitz der Wirkung. Ein Strom in I drückt die Kraftlinien von II hinaus und den mit diesen Kraftlinien verbundenen Leiter.[1])

Es scheint selbstverständlich, dass bei dieser Schlussweise I und II vertauscht werden können; dies ist meistens, aber nicht immer der Fall.

---

1) Für die unipolare Induction, d. h. für eine Drehung des Magneten um seine Axe, wobei das äussere Feld im Raume unverändert bleibt, leugnete ich ein starres Festsitzen der Kraftlinien an den Magneten (Wied. Ann. 54. p. 276. 1895). Für *translatorische* Verschiebungen eines Magneten habe ich dergleichen nie behauptet. Ob ich eine Schlinge über einen ruhenden Magnet schiebe, oder den Magneten in die ruhende Schlinge stecke, ist für die Inductionserscheinungen gleich. Die einzelne Kraftlinie ist durch Längs- und Querkräfte zwischen ihren Nachbarlinien eingebettet und erhält dadurch bei translatorischen Bewegungen des Magneten eine Art von starrer Verbindung mit dem Magneten.

b) Betrachten wir nun in gleicher Weise die Wirkung ›s Stromes auf einen Magneten, z. B. die Oersted'sche .enkung einer Magnetnadel.

Es sei wieder zuerst der Leiter stromlos, also nur die ıftlinien des Magneten vorhanden. Ein Drehen desselben l durch das Schneiden der Kraftlinien im Leiter Strom ıciren. Also muss auch die ponderomotorische Ablenkung Nadel durch einen Strom sich so erklären lassen, dass stromdurchflossene Leiter die mit ihm in Berührung befinden Kraftlinien und so den mit seinen Kraftlinien fest verdenen Magneten hinausdrückt.

Kann man hier nicht auch sagen, dass die Kraftlinien Stromes mit dem Magneten in Contact sind und denselben ıen?

Um diese Frage zu beantworten, denken wir uns die ;netnadel durch ein Solenoid ersetzt. Dann sehen wir ch, dass jetzt bei einer entsprechenden mechanischen hung des stromlosen Solenoides die Kraftlinien des strom- :hflossenen Leiters das Solenoid schneiden und in dem- en Strom induciren. Wir müssen also obige Frage mit Ja ıtworten.

Wir können somit hier den Angriffspunkt der Kräfte im ·er oder im Magneten suchen.

c) Es sei nun $a\,a'$ ein linearer Leiter und $n\,s$ ein Magnet den punktirt gezeichneten Kraftlinien (vgl. Fig. 1).

Bei einer mechanisch eingeleiteten Bewegung des strom- n Leiters $a\,a'$ gegen $n\,s$ werden (im allgemeinen) Kraftlinien hnitten werden, es ist also an jener Stelle, wo die Kraft- n mit $a\,a'$ in Contact treten, der Sitz der Wirkung zu ıen. Ebenso muss auch bei einer Umkehrung der Er- inung, bei einer ponderomotorischen Wirkung zwischen Strom Magneten der Angriffspunkt der Kraft in $a\,a'$ gesucht len. Von oben gesehen sei a der Leiter, n das Magnet- ı und k eine vom Magnetende ausgehende Kraftlinie (vgl. 2). Wenn nun durch $a\,a'$ ein Strom geht, so entsteht ı meiner Meinung kein Drehungsmoment, sondern zunächst Kraft α, welche auf den Leiter wirkt und als Reaction ebenso grosse Kraft α', welche die Kraftlinie wegzuschieben t. k wirkt wie eine starre Verbindung mit n; es entsteht

wohl ein Drehungsmoment, wenn a um n drehbar ist, nicht aber wenn die Drehungsaxe des Systems in a liegt.

Könnte man aber nicht auch hier die Sache so auffassen, dass die Kraftlinien des stromdurchflossenen $a\,a'$ auf das Magnetende n wirken und dasselbe im Kreise herumführen?

Zur Beantwortung dieser Frage gehen wir so vor, wie eben vorhin. Ersetzen wir in Fig. 1 den Magnet ns durch ein entsprechendes Solenoid und nehmen wir an, es sei aa' stromdurchflossen, das Solenoid aber stromlos. Wenn ich jetzt den Leiter $a\,a'$ um das Solenoid drehe, oder umgekehrt, so wird im Solenoid *kein Strom* inducirt. Wir haben also für diesen Fall im Solenoide keinen Sitz einer Kraftwirkung zu

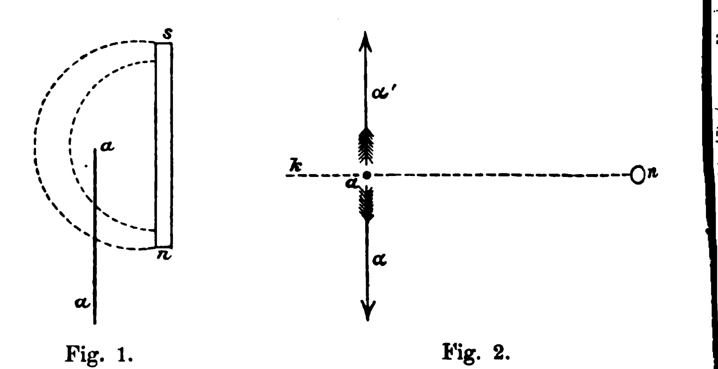


Fig. 1. Fig. 2.

suchen; die in Fig. 2 dargestellte Skizzirung der Kraftwirkungen ist die einzig mögliche. Es wird also auch das Solenoid (oder der Magnet) nicht um $a\,a'$ rotiren.

Ich habe in der Ueberschrift dieses Abschnittes den Ausdruck „Vermutung" gebraucht, weil diese meine Anschauungen vielleicht einmal der Prüfung durch den Versuch werden zugänglich sein. Die Schwierigkeit eines Experimentes liegt in einer einwandfreien Stromzuführung nach a und a'.

Es sind aber diese meine Vorstellungen für das Endergebnis dieser Publication nicht unbedingt notwendig. Dieselben scheinen mir sehr verführerisch, weil sie mich jener mechanisch äusserst unsympathischen Kräfte entraten lassen, deren Richtung nicht als Verbindungslinie der wirkenden Punkte auftritt. Das Drehungsmoment entsteht durch eine starre Verbindung wie beim Hebel und in ähnlichen Fällen.

Unmöglichkeit der Rotation eines Poles um einen linearen Leiter nach Faraday.

In den Figg. 1 und 2 ändere ich nach der Fernwirkungs-eorie nichts Wesentliches, wenn ich statt eines Poles deren ehrere rund herum um den Leiter anbringe. So lange ich zur unipolaren Induction.

Es sei $a\,a'$ der Leiter und $n \ldots n$ magnetische ordpole, $s \ldots s$ magnetische Südpole (vgl. Fig. 3). ach dem Biot-Savart'schen Elementargesetze üsste, wenn $n \ldots n$ um $a\,a'$ als Axe rotirt, in $a\,a'$ n Strom inducirt werden. *Nach Faraday ist das solut unmöglich, da durch $a\,a'$ auch nicht eine nzige Kraftlinie geht.*

Fig. 3.

Beim Pohl'schen Versuche liegen die Verhält-sse ähnlich, besonders augenfällig, wenn man zwei agnete nimmt und „dafür sorgt, dass die Pole öglichst nahe an a sich befinden".[1]) Dadurch werden ja ch Faraday die Kraftlinien von $a\,a'$ weggedrückt. —

Wie sieht aber die Sache bei Verwendung nur eines agneten aus?

Derselbe hat bei der Drehung um $a\,a'$ sowohl eine trans-orische Bewegung, als auch eine Rotation um die Magnet-e. Nehmen wir die Kraftlinien als ganz starr mit dem gneten verbunden an (Preston), so tritt, wie auch Hr. König gegeben hat, kein Schneiden der Kraftlinien ein. Nehmen r aber an, es seien die Kraftlinien unabhängig von der tation des Magneten um die Magnetaxe, so kann das bei r gleichzeitigen Raumveränderung der Magnetaxe nur den n haben, dass diese Kraftlinien an der Rotation des Mag-ten um die Magnetaxe keinen Anteil haben, d. h. immer ch derselben Weltrichtung orientirt bleiben, aber doch gleich-tig mit dem Magneten sich translatorisch weiterbewegen. stelle Fig. 4 den Pohl'schen Versuch dar. b ist die ge-hnliche Hg-Rinne, c eine viel weitere. (Man denke sich in r schematischen Zeichnung sowohl b als c um $a\,a'$ als Axe Kreise herumgeführt.) Es sei zuerst die Leitung $a\,a'\,c\,y$

1) P. Drude, Physik des Aethers p. 76. 1894.

geschlossen. (z sei nicht vorhanden.) Dann würden die (punktirt gezeichneten) Kraftlinien nach dieser Auffassung bei einer mechanischen Drehung des Magneten um $a\,a'$ als Axe den Leiter schneiden und zwar die Kraftlinien links von $n\,s$ in entgegengesetzter Richtung wie die Kraftlinien rechts von $n\,s$, es werden also zwei gleich grosse, entgegengesetzte Ströme inducirt, welche sich aufheben.[1]) Die Sache wird gleich anders, wenn die Leitung $a\,a'\,b\,z$ geschlossen wird (y sei jetzt nicht vorhanden). Dann wird die früher bestandene Symmetrie ge-

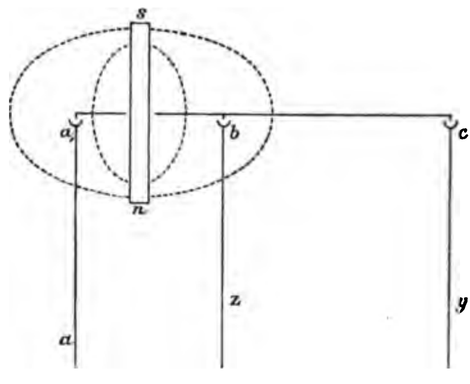


Fig. 4.

stört und das Nicht-Schneiden der Kraftlinien in z[2]) erzeugt bei einer Rotation des Systems um $a\,a'$ einen Inductionsstrom.

Man kann die Sache auch so auffassen: Das stromdurchflossene $a\,a'\,b\,z$ ist eine magnetische Doppelfläche. Wäre dieselbe fest mit n verbunden, so kann keine Wirkung auftreten. Nun ist beim Pohl'schen Versuche $a\,a'$ (weil in unveränderter Entfernung) und $a'\,b$ fest mit dem Magneten verbunden, es tritt also nur die Restwirkung von $b\,z$ und $z\,a$ auf. Die Ursache der Pohl'schen Rotation ist im Drahte z zu suchen. Mache ich aber die magnetische Doppelfläche sehr gross, $a\,a'\,c\,y$ (z sei

1) Ob die Stromleitung quer durch das Eisen des Magneten geht, oder aussen herumgeführt wird, ist gleichgültig sowohl nach Preston als auch nach Faraday.

2) W. König, Ann. d. Phys. 2. p. 855. 1900. „Es soll die Ursache der Rotation im Drahte z zu suchen sein. Es ist mir ganz unverständlich, was Hr. Lecher mit diesem Ausspruche meint.“

jetzt nicht vorhanden), so liegt der nicht mit dem Magneten fest verbundene Teil y so weit, dass fast gar keine Kraftlinien durch y gehen und daher fast keine Wirkung auftreten kann.

Ich habe diese in Fig. 4 schematisch dargestellte Anordnung ausgeführt. b war die gewöhnliche Hg-Rinne des Pohl'schen Apparates, c aber eine Hg-Rinne mit etwa 40 cm Radius. Die Reibung ist in dieser Rinne so gross, dass die Beobachtung ponderomotorischer Wirkungen ausgeschlossen war. Wohl aber lassen sich trotz Störungen durch die Kraftlinien der Erde und durch Thermoströme Inductionswirkungen ganz deutlich beobachten. Bei einer mechanischen Drehung des Systems um 45° wurde (nach Abrechnung der Fehlerquellen) in $a a' b z$ ein Ausschlag von etwa 19 Scalenteilen, in $a a' c y$ aber ein solcher von höchstens 2 Scalenteilen im Mittel gemessen. — Dieses Resultat widerspricht vielleicht nicht der Auffassung, wohl aber der Darstellungsweise von Hrn. König[1]) und anderen.[2])

Unmöglichkeit der Rotation eines Poles um einen linearen Leiter nach König.

Mein von Hrn. König angegriffenes Experiment[3]) ist — für sich allein betrachtet — allerdings nicht beweisend. Der Strom geht hier von $a a'$ in den Magneten, und durch dessen obere Hälfte in der gezeichneten Weise (Fig. 5) in die Hg-Rinne w. Bei einer Umdrehung um $a a'$ als Axe wird sowohl in $a a'$ als auch in der oberen Axe des Magneten dieselbe elektromotorische Kraft inducirt, aber in einander auf-

1) W. König, Ann. d. Phys. 2. p. 856, Zeile 1—20 von oben, 1900.

2) Es ist ja selbstverständlich, dass eine eingehende Anwendung des Biot-Savart'schen Gesetzes unter *Berücksichtigung des ganzen Stromkreises* ein richtiges Resultat giebt. Es ist aber wohl Biot selbst die Ursache der allgemein üblichen, falschen Darstellung. (Vgl. Experimentalphysik von J. B. Biot, übersetzt von G. Th. Fechner, Leipzig, Voss 1829. IV. p. 160, Zeile 16—24 von oben und p. 201.) Nach ihm wäre der Leiter $a_1 b z$ und $a_1 b c$ (er nennt denselben in einem analogen Versuche $F F' Z$) *ohne Einfluss auf die Bewegung.* — Auch König und fast alle Lehrbücher haben sich von dieser Anschauungsweise nicht, oder mindestens nicht so vollständig emancipirt, dass nicht Missverständnisse möglich wären.

3) E. Lecher, Wied. Ann. 69. p. 783. 1899.

hebenden, entgegengesetzten Richtungen. Das ist in Kürze der König'sche Einwurf.[1])

Wenn ich gleichwohl den Versuch als der Veröffentlichung wert erachtete, so liegt der Grund darin, dass bei einer Drehung von *n* um *a a'* Magnet und Leiter nicht fest miteinander verbunden sind; hingegen bildet Magnetpol *s* und der daselbst nach oben gehende Leiter ein starres Ganzes. Mit Rücksicht auf diesen Unterschied erwäge man nun König's Darstellung des Fleischmann'schen Versuches.[2]) Hier ist nach Hrn. König der Fall so, dass man einen linearen Leiter und nebenan einen Pol hat, der andere Pol ist eliminirt. „Einen völligen Ausschluss der Einwirkung des Stromes auf die einen Pole der Magnetsysteme erreicht man, wenn man nach Fleischmann den Stromleiter röhrenförmig bildet und die einen Pole in das Innere der Röhre hineinführt, dann entspricht das auf die äusseren Pole wirkende Feld genau dem Feld eines linearen Stromleiters.“[3]) Hier hätten wir also nach König den Fall unserer Fig. 1 idealisirt: linearer Stromleiter und nur ein Magnetpol. Der Versuch ergiebt:

Fig. 5.

1. Rotation des Magnetpoles um den festgehaltenen Leiter;
2. Rotation des Leiters um seine Axe bei festgehaltenem Magneten (Reaction der Wirkung 1);
3. Ausbleiben jeder Drehung, wenn Magnet und Leiter fest verbunden sind.

Acceptirt man also — und das hätte ich vielleicht in meiner letzten Publication stärker betonen sollen — die übliche Darstellung vom Rotiren eines Poles längs den Kraftlinien, so ergiebt mein Versuch (Fig. 5) ein Resultat, welches ganz unerwartet sein musste und das unmöglich als „selbstverständlich“ erscheinen durfte. Nach dem König-Fleischmann'schen Versuche kann bei *s* keine Rotation eintreten (Magnetpol und Leiter fest verbunden), wohl aber bei *a a'* (wo keine fixe Verbindung ist). — Dass dem nicht so ist, zeigt eben mein Versuch.

1) W. König, Ann. d. Phys. 2. p. 857. 1900.
2) L. Fleischmann, Wied. Ann. 60. p. 519. 1897.
3) W. König, Ann. d. Phys. 2. p. 856. 1900.

Es wird mir somit unmöglich, die Folgerung zu umgehen, ss die König'sche Auffassung[1]) der besprochenen Experiente nicht einwandsfrei zu sein scheint, während die von mir rtretene Darstellung mittels Kraftlinien sowohl den König-leischmann'schen Versuch als auch alle anderen mir beinnten einschlägigen Erscheinungen einfach zu übersehen und ı erklären gestattet.

Ich glaube zu folgenden zwei Schlüssen kommen zu müssen:

1. Die alte Biot-Savart'sche Vorstellung von der Rotaon eines Poles um einen linearen Leiter *ohne Berücksichtigung r Zuleitungsdrähte* widerspricht den experimentellen Ergebissen.

2. Die landläufige Erklärung des alten Pohl'schen Verıches mittels Rotation des Poles längs den Kraftlinien des ıearen Mittelleiters ist unhaltbar. Diese Drehung erfolgt vielehr durch Wirkung der bisher meist unbeachtet gebliebenen itlichen Zuleitungen.

St. Georgen a. L., 1. September 1900.

1) Diese König'sche Auffassung und eventuelle Consequenzen derben veranlassten mich zu einigen Experimenten, welche alle versagten. l. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108.** p. 980. 1899.

(Eingegangen 5. September 1900.)

9. *Einige Bemerkungen zu zwei Aufsätzen von Lecher und König; von H. Lorberg.*

Gegenüber einer Abhandlung von Lecher[1]), sowie der Erwiderung auf dieselbe von König[2]) mögen einem Vertreter der älteren Richtung ein paar elementare Bemerkungen gestattet sein.

Dass die Kraft eines Magnetpoles auf ein Stromelement an letzterem angreift, darüber scheint in der experimentellen wie in der mathematischen Physik, soweit man überhaupt von Strom*elementen* spricht, Einverständnis zu bestehen; anders aber ist es hinsichtlich der Kraft eines Stromelementes auf einen Magnetpol. Maxwell in seinem Lehrbuch der Elektricität und des Magnetismus spricht sich über diese Frage nicht aus; denn das um einen Strom existirende magnetische Kraftfeld, in welchem an jedem Magnetpol eine Kraft angreift, leitet er nur für einen beiderseits unendlichen geradlinigen Strom ab, und zwar aus dem Potential einer Magnetschale, welche er sich durch den geradlinigen Stromleiter und durch den ihn schliessenden, ganz im Unendlichen verlaufenden Leiterteil gelegt denkt, also für einen geschlossenen Strom. Kirchhoff[3]) legt die Hypothese der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung zu Grunde, wonach bei starrer Verbindung des Poles und des Stromelementes das System durch die gegenseitigen, inneren Kräfte nicht bewegt werden kann, also sowohl die beiden Kräfte als auch die beiden Kräftepaare, mithin auch die beiden Drehungsmomente um eine beliebige, mit dem System starr verbundene Axe entgegengesetzt gleich sein müssen, woraus folgt, — ein Schluss, den Kirchhoff allerdings, vielleicht als zu selbstverständlich, nicht ausdrücklich zieht —

1) E. Lecher, Wied. Ann. 69. p. 779. 1899.
2) W. König, Ann. d. Phys. 2. p. 854. 1900.
3) G. Kirchhoff, Vorlesungen über Elektricität und Magnetismus p. 205. 1891.

ıs die beiden Kräfte durch denselben Punkt gehen, dass
ɔ die Kraft eines Stromelementes auf einen Pol durch das
omelement *geht.* (Es wäre natürlich bei nicht starrer Ver-
dung beider ungenau oder vielmehr, wörtlich verstanden,
ıersinnig zu sagen, die Kraft eines Stromelementes auf einen
l *greife* am Stromelement *an.*) Zu demselben Resultat kommt
ghi[1]) auf Grund der Hypothese, dass ein Elementarstrom
sichtlich der ponderomotorischen Wirkungen, welche er auf
Stromelement ausübt oder von einem Stromelement erfährt,
; einem magnetischen Molecül äquivalent ist. Nach dieser
:ch das Biot-Savart'sche Gesetz für die Wirkung eines
les auf ein Stromelement in Verbindung mit dem Princip
: Reaction ausgesprochenen Theorie — der einzigen, welche
her in der mathematischen Physik auf die ponderomoto-
chen und elektromotorischen Wirkungen zwischen unge-
ılossenen endlichen Stromleitern und Magneten Anwendung
:unden hat — ist also das Drehungsmoment, welches ein
radliniges Stromstück auf einen Pol ausübt, um das Strom-
ıck (die z-Axe) als Axe immer gleich Null, mag das Strom-
ıck endliche oder unendliche Länge haben, und das Drehungs-
ıment des ganzen geschlossenen Stromes um die z-Axe rührt
liglich von dem Rest α des geschlossenen Stromes her; be-
chnet $i\,ds$ ein Element von α, $(x\,y\,z)$ seine Coordinaten,
$y'\,z'$) die Coordinaten des Poles μ, $(K_x\,K_y\,K_z)$ die Componenten
r von ds auf μ ausgeübten Kraft K, welche also auf der
ıene $(ds,\ \mu)$ senkrecht steht und durch ds geht, so ist das
ehungsmoment dieser Kraft um die z-Axe:

$$\left\{\begin{aligned} d\,M(\alpha) &= x\,K_y - y\,K_x = [(x-x')\,K_y - (y-y')\,K_x] \\ &\quad + [x'\,K_y - y'\,K_x] = d\,M_1 + d\,M_2\,. \end{aligned}\right.$$

M_1 ist das Drehungsmoment der Kraft K um die der z-Axe
'allele Axe durch den Pol, und hat bekanntlich den Wert:

$$d\,M_1 = -\,\mu\,i\,d\,s\,\frac{\partial}{\partial\,s}\,[\cos\,(r,\,z)]\,,$$

$(r,\,z)$ den Winkel zwischen der von μ nach ds gezogenen
htung r und der positiven z-Richtung (der Stromrichtung)

---

1) A. Righi, Bologna Mem. (5) I. — Vgl. Fortschritte der Math.
). p. 1084.

bezeichnet; $d M_2$ ist das Drehungsmoment der im Pol angreifend gedachten Kraft K um die z-Axe. Ist also 1 und 2 der Eintritts- und Austrittspunkt des Stromes in der z-Axe, so ist das ganze Drehungsmoment des Stromteiles α:

$$(3) \quad M(\alpha) = M_1(\alpha) + M_2(\alpha) = \mu\, i [\cos(r_2, z) - \cos(r_1, z)] + M_2(\alpha),$$

wo $M_2(\alpha)$ das Drehungsmoment der im Pol angreifend gedachten resultirenden Kraft des Stromstückes α um die z-Axe bezeichnet. Betrachtet man den Strom in der z-Axe mathematisch als beiderseits unendlich, so wird $M_1(\alpha) = 2\mu i$; ferner ist dann $M_2(\alpha) = 0$, da die resultirende Kraft des ganz im Unendlichen liegenden Stromstückes α den Wert Null hat, folglich, wenn man sie am Pol angebracht denkt, auch ihr Drehungsmoment um die z-Axe; nach Gleichung (3) ergiebt sich also für das Drehungsmoment des ganzen geschlossenen Stromes:

$$(4) \qquad M = M(z) + M(\alpha) = M(\alpha) = 2\mu i,$$

also derselbe Wert, den Hr. König[1]) nach Maxwell (II, p. 171) für das Drehungsmoment $M(z)$ des unendlichen Stromteiles in der z-Axe allein ableitet. Nach dem Biot-Savart'schen Gesetz in Verbindung mit dem Princip der Reaction darf man also die Wirkung des ganz im Unendlichen liegenden Schlussstückes nicht vernachlässigen, mithin nicht einen beiderseits unendlichen geradlinigen Strom *für sich allein* als äquivalent einer Magnetschale annehmen und hieraus folgern, dass seine Kraft auf einen Pol an diesem angreife. Uebrigens erkennt Hr. König die Gültigkeit des Principes der Reaction selbst ausdrücklich an, indem er in seiner Abhandlung über einen neuen, von ihm construirten elektromagnetischen Rotationsapparat sagt[2]): „Verbindet man die Röhre und das Magnetbündel fest miteinander, so tritt keine Rotation ein, womit sich zugleich die Gleichheit der beiden entgegengesetzten Drehungsmomente beweisen lässt.“ Aus der Gleichheit der Drehungsmomente aber, in Verbindung mit dem Satz, dass auch die gegenseitigen Kräfte entgegengesetzt gleich sind, folgt mit Notwendigkeit, dass die Kraft eines Stromelementes

1) W. König, l. c. p. 857.
2) W. König, Wied. Ann. **60**. p. 521. 1897.

auf einen Pol und eines Poles auf ein Stromelement durch denselben Punkt, also durch das Stromelement gehen.

Hiernach ist Hr. Lecher mit der erwähnten Kirchhoff-Righi'schen Theorie in Uebereinstimmung, wenn er behauptet[1]), dass bei dem Pohl'schen Versuch die Ursache der Rotation des Magneten nicht in dem in der Drehungsaxe fliessenden Stromteil $a\,a'$ (Fig. 1 seiner Abhandlung), welcher vielmehr nach jener Theorie vollkommen wirkungslos ist, sondern in dem Rest z des geschlossenen Stromes zu suchen sei; und wenn Hr. König den Ausdruck: „Die Ursache der Rotation des Poles liege im Leiter, und zwar vorwiegend in einem bestimmten Teil desselben“ bemängelt und statt dessen gesagt wissen will: „die Ursache ist die Kraft, welche der Stromkreis am Ort des Magneten ausübt“, so scheint mir das ein blosser Wortstreit; zudem wird jener Ausdruck durch die Bedürfnisse der theoretischen Physik gerechtfertigt, welche nicht umhin kann, die Wirkung einzelner Teile eines geschlossenen Stromes zu betrachten, um viele Erscheinungen des Elektromagnetismus und der Induction quantitativ zu erklären.

Was nun aber den von Hrn. Lecher angestellten Versuch (Fig. 3a seiner Abhandlung) betrifft, durch welchen er seine obige Behauptung experimentell bewiesen zu haben glaubt, so stimme ich allerdings mit der Ansicht des Hrn. König, dass demselben jede Beweiskraft fehlt, überein, nicht aber mit der von ihm gegebenen Begründung. Bei diesem Versuch steigt der Strom J in dem langen feststehenden Teil $a\,a'$ der Drehungsaxe (der z-Axe) auf, tritt aus einem Quecksilbernäpfchen in einen rotirenden Arm, an welchem der verticale Magnetstab mit seiner Mitte festsitzt, geht durch die obere Hälfte des Magneten, dann durch einen am Magneten befestigten rechtwinklig gebogenen Draht zuerst vertical weiter, dann zum drehbaren Teil der Axe und von dieser in die feststehende Leitung und über die Batterie nach a zurück. Der untere Pol (Nordpol) steht vorwiegend unter dem Einfluss des feststehenden Leiterteiles $a\,a'$; betrachtet man diesen als beiderseits unendlich und nimmt mit Hrn. König die von ihm auf den Pol von der Stärke m ausgeübte Kraft als am Pol an-

1) E. Lecher, l. c. p. 782.

greifend an (vgl. dagegen die obige Bemerkung zu Gleichung (4)), so ist das Drehungsmoment dieser Kraft um die z-Axe:

$$M_N = 2\,m\,J. \tag{5}$$

Durchaus im Widerspruch, wie ich meine, mit den bisherigen Principien der Mechanik steht aber die Art, wie Hr. König das auf den Südpol, der selbst vom Strom durchflossen wird, wirkende Drehungsmoment berechnet. Er ersetzt den Pol durch eine Belegung der oberen Endfläche des cylindrischen Magneten, wobei auf jedes Flächenelement df_1 eine Magnetismusmenge $\mu\,df_1$ kommt, betrachtet den Strom wieder als einen beiderseits unendlichen geradlinigen, indem er ihn zunächst durch einen cylindrischen Leiter von gleichem Querschnitt mit dem Magneten aus diesem herausgeführt annimmt, und zerlegt ihn in Stromfäden parallel der z-Axe, von denen der durch ein Element df_2 der Endfläche gehende die Intensität $j\,df_2$ hat. Das Drehungsmoment der am Pol in df_1 angreifenden Kraft K des Stromfadens in df_2 um die Axe des Stromfadens ist nach Gleichung (5)

$$M_{12} = 2\,\mu\,df_1 \,.\, j\,df_2\,;$$

ebenso gross und gleich gerichtet ist das Drehungsmoment um eine durch den Pol gehende, der z-Axe parallele Axe, welches von der entgegengesetzt gerichteten und am Stromfaden angreifenden Kraft K des Poles auf den Stromfaden herrührt; die *Wechselwirkung* zwischen dem Pol in df_1 und dem Stromfaden in df_2 liefert also an dem starr verbundenen System Pol + Stromfaden + z-Axe ein Kräftepaar vom Moment M_{12}; und ein gleiches und gleich gerichtetes Kräftepaar liefert die Wechselwirkung zwischen dem Stromfaden in df_1 und dem Pol in df_2. Bezeichnen wir nun mit ${}_{12}\sum$ eine Summation über sämtliche Elementenpaare df_1, df_2, jedes Paar nur einmal genommen, so liefert die Wechselwirkung des ganzen Systems ein resultirendes Kräftepaar oder Drehungsmoment um die z-Axe:

$$\left\{\begin{aligned} M_S &= {}_{12}\sum 2\,M_{12} = {}_1\sum {}_2\sum M_{12} \\ &= {}_1\sum 2\,\mu\,df_1\; {}_2\sum j\,df_2 = 2\,m\,J. \end{aligned}\right. \tag{5a}$$

Da nun dieses Drehungsmoment die entgegengesetzte Richtung hat, wie das in Gleichung (5), so heben sich beide einander

auf, und es erklärt sich nach Hrn. König das negative Resultat des Lecher'schen Versuches. In dieser ganzen Betrachtungsweise ändert sich nichts Wesentliches, wenn man statt eines einzigen Magneten zwei symmetrisch zur z-Axe liegende mit den Polen m und m' anbringt; das Drehungsmoment auf die zwei unteren Nordpole ist dann $M_N = 2(m + m')J$; für die zwei Südpole kommt zu dem obigen Drehungsmoment $(m + m')J$, welches von der Wechselwirkung zwischen jedem Pol und dem ihn durchfliessenden Strom $J/2$ herrührt, noch das Drehungsmoment der Wechselwirkung zwischen jedem Pol und dem durch den anderen Pol fliessenden Strom hinzu, welches nach Gleichung (5a) gleich $(m + m')J$ ist; die Summe ist wieder

$$M_S = 2(m + m')J = M_N.$$

Nach dieser Schlussweise soll also ein cylindrischer, von einem hinreichend langen, seiner Axe parallelen Strom durchflossener Magnet durch die Wechselwirkung zwischen dem Strom und dem einen Pol um seine Axe oder um eine beliebige parallele Axe, an welcher der Magnet befestigt ist, gedreht werden, falls man die Wechselwirkung zwischen dem Strom und dem anderen Pol dadurch ausschliesst, dass man den Strom dem Magneten etwa in seiner Mitte zuleitet. („Wie bei dem bekannten Versuch mit dem um seine Axe rotirenden Magneten", setzt Hr. König hinzu; über die nach meiner Ansicht richtige, in der schon oben besprochenen Weise auf dem Princip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung beruhende Erklärung dieses Versuches vgl. z. B. mein Lehrbuch der Physik, p. 300. Leipzig 1877.) Wo bleibt aber bei dieser Schlussweise das bisher in der Mechanik als gültig angenommene Princip, dass ein starres System durch Kräfte, welche zwischen seinen Teilen wirken, nicht in Bewegung gesetzt werden kann, dass daher die zwei Drehungsmomente jeder Wechselwirkung um eine beliebige Axe nicht gleichsinnig-gleich, sondern entgegengesetzt-gleich sein müssen? Und als starr miteinander verbunden hat doch bisher jede Theorie einen Strom und einen Magnetpol angenommen, wenn ihre ponderabeln Träger starr miteinander verbunden sind, da die zwischen der Elektricität und dem Magnetismus wirkenden Kräfte sich auf die ponderabeln Träger übertragen. Und wie stimmt diese Schluss-

weise mit dem oben angeführten Versuch des Hrn. König, wonach die Röhre und das Magnetbündel bei fester Verbindung beider sich nicht um die Axe drehen, sowie mit seiner eigenen Erklärung dieses Resultates: „weil die beiden Drehungsmomente *entgegengesetzt*-gleich sind“?

Nach dem Princip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung, aus welchem folgt, dass die beiden Drehungsmomente der Wechselwirkung zwischen einem Stromelement und einem Pol in Bezug auf jede beliebige Axe entgegengesetzt-gleich sind, dass daher die beiden entgegengesetzt-gleichen Kräfte durch denselben Punkt, also durch das Stromelement gehen, ergiebt sich das Resultat des Lecher'schen Versuches höchst einfach. Hiernach fällt nämlich die Wirkung des ganzen Stromteiles vom Eintritt in die Drehungsaxe bis zum Austritt (*aa'bcw* der Fig. 3a der Lecher'schen Abhandlung) vollständig fort, und zwar der Teil *aa'* in dem feststehenden Teil der Drehungsaxe deshalb, weil seine Kraft auf den Magneten durch die Drehungsaxe selbst geht, der Rest deshalb, weil sein Träger mit dem Magneten starr verbunden ist; die Wirkung rührt also lediglich von dem Stromteil von *w* bis *a* in dem äusseren, festliegenden Leiter her. Dieser Teil ist aber überall von dem Magneten weit entfernt, im Mittel viel weiter als bei dem Pohl'schen Versuch (Hr. Lecher führt ihn absichtlich „in weitem Bogen von *w* aus zur Batterie“), und ausserdem liegen beide Pole zu ihm nahezu symmetrisch, sodass die Drehungsmomente auf dieselben sich zum grössten Teil einander aufheben; die Wirkung muss also jedenfalls sehr gering sein, viel kleiner als bei dem Versuch 3b, bei welchem die Wirkungen des nächstliegenden Stromteiles auf beide Pole sich summiren; wenn also Hr. Lecher das „merkwürdige Resultat“ findet, dass „auch bei dem ersten Versuch immer eine Ablenkung eintritt, aber meist eine kleinere als im zweiten Versuch und auch im Zeichen oft entgegengesetzt“, so scheint mir daran durchaus nichts Merkwürdiges zu sein. Dagegen bei dem Pohl'schen Versuch (Fig. 1 der Lecher'schen Abhandlung) fällt zwar ebenfalls die Wirkung des Stromteiles in der Drehungsaxe und in dem von der Drehungsaxe zur Quecksilberrinne gehenden, mit dem Magneten starr verbundenen Arm fort, aber der übrige, in dem festliegenden äusseren

Leiter fliessende Stromteil, welcher von der Rinne nach dem unteren Ende der Drehungsaxe geht, kommt dem Magneten bei der Drehung sehr nahe und wirkt vorwiegend auf den unteren Pol. Hiernach glaube ich dem Versuch des Hrn. Lecher jede Beziehung zu dem Pohl'schen Versuch absprechen zu müssen; dagegen ist er von Interesse als eine experimentelle Bestätigung der alten Annahme, dass die Kraft eines geradlinigen Stromteiles und folglich auch eines Stromelementes auf einen Pol *nicht durch den Pol*, *sondern durch das Stromelement geht.*

Uebrigens ist das Resultat des Hrn. Lecher, dass „bei dem Pohl'schen Versuch die Ursache der Rotation des Magneten nicht in dem in der Drehungsaxe fliessenden Stromteil aa', sondern in dem Rest z des geschlossenen Stromes zu suchen ist", welches Resultat ihn veranlasst, den Pohl'schen Versuch und seine Erklärung als „experimentell und theoretisch falsch" zu bezeichnen, nicht neu. Z. B. heisst es in meinem Lehrbuch der Physik (p. 300): „Aus diesem Versuch folgt, dass die Kraft eines ungeschlossenen Stromes und folglich auch eines Stromelementes auf einen Magnetpol nicht durch den Pol geht; man nimmt dieselbe als durch das Stromelement gehend an." Damit ist die Unwirksamkeit des in der Drehungsaxe fliessenden Stromteiles bei dem Pohl'schen Versuch ohne weiteres behauptet.

Bonn, im September 1900.

(Eingegangen 4. September 1900.)

10. *Zur Theorie der Strahlung schwarzer Körper. Kritisches;* *von W. Wien.*

In der letzten Zeit sind die theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die Strahlung schwarzer Körper Gegenstand vielfacher Erörterungen geworden. Ich möchte mich noch in kritischer Weise eingehender über diese Frage äussern als ich es in dem Bericht des internationalen Physikercongresses in Paris gethan habe.

Auf rein thermodynamischer Grundlage und auf der elektromagnetischen Lichttheorie abgeleitet ist von Boltzmann das Gesetz, dass die Gesamtstrahlung proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur zunimmt, und von mir das Gesetz, nach dem die Veränderung jeder Wellenlänge umgekehrt proportional der absoluten Temperatur vor sich geht. Diese beiden Gesetze sind in ihrer Begründung[1]) gesichert und von der Erfahrung durchaus bestätigt.

Auch die anderen rein thermodynamischen Folgerungen, die ich aus dem Kirchhoff'schen Gesetz abgeleitet habe, können als sichergestellt angesehen werden und sind auch, soviel mir bekannt geworden ist, niemals angefochten. Nur gegen die Ausnahmestellung, die ich der magnetischen Drehung der Polarisationsebene anwies, hat sich Hr. Brillouin[2]) in einem Aufsatz gewandt, der erst bei Gelegenheit des Pariser Congresses zu meiner Kenntnis gelangte.

---

1) Hr. Thiesen hat gegen die Strenge meines ursprünglichen Beweises Bedenken erhoben (Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 37. 1900). Ich möchte hierzu bemerken, dass ich später (Wied. Ann. 52. p. 156. 1894) eine Ableitung gegeben habe, bei welcher die Rechnung mit Mittelwerten, gegen die sich die Bedenken richteten, vollständig vermieden ist.

2) Brillouin, L'éclairage électrique 15. p. 265. 1898.

Die Einwürfe des Hrn. Brillouin beruhen auf einem issverständnis des eigentlich entscheidenden Punktes der rage, das dadurch hervorgerufen ist, dass ich mich auf die ısführlichen Auseinandersetzungen Kirchhoff's berufen zu ınnen glaubte und daher keine Darstellung des vollständigen rahlenganges gegeben habe.

Ich will deshalb diesen Punkt, der mir der Aufmerksam- it in hohem Grade würdig zu sein scheint, etwas ausführ- her behandeln.

Die Grundlage für die Ableitung des Kirchhoff'schen tzes, auf der auch Clausius sein Gesetz von der Abhängig- it der Strahlung vom umgebenden edium aufbaut, ist die Thatsache, dass Zustande des Wärmegleichgewichtes ei schwarze Flächenelemente sich genseitig gleiche Mengen Energie zu- ıden. Befinden sich beide Elemente demselben Medium, so findet dies mer statt, solange die sogenannte ciprocität des Strahlenganges statt- det, d. h. solange ein Strahl, der von ıem Punkte des Elementes ds_1 nach ıem Punkte des Elementes ds_2 geht, nselben Weg zurücklegt als ein von $_2$ nach ds_1 gehender. Jeder Punkt s Elementes ds_1 sendet dem Ele- nt ds_2 die Strahlenmenge zu, die in ıem Kegel enthalten ist, der von dem nkte ausgehend das Element ds_2 ıspannt (Fig. 1). Nach bekannten tzen ist also die gesamte Strahlenmenge, die von ds_1 nach $_2$ geht,

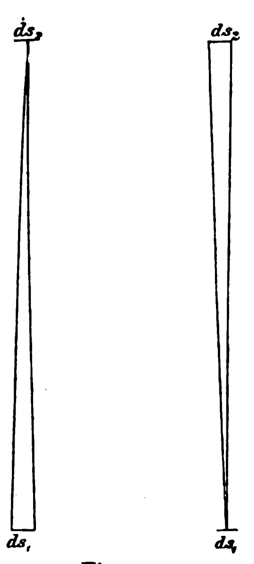


Fig. 1.

$$e\,d s_1 \frac{d s_2}{r^2},$$

nn e das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers, r die tfernung beider Elemente bezeichnet.

Für die von ds_2 nach ds_1 gehende Strahlung ergiebt sich

$$e\,d s_2 \frac{d s_1}{r^2}.$$

Gehen die Strahlen durch beliebige brechende Medien oder werden sie in beliebiger Weise gespiegelt, so ist r vom zurückgelegten Wege und dem Brechungsindex der Medien abhängig, aber solange die Reciprocität des Strahlenganges besteht, ist r für Strahlen, die in entgegengesetzter Richtung gehen, gleich.

Die Reciprocität des Strahlenganges hört aber auf, wenn eine elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene eintritt.

Das von ds_1 ausgehende Strahlenbündel gehe zunächst durch ein Nicol'sches Prisma N_1. Die total reflectirten Strahlen sollen durch einen Spiegel wieder nach ds_1 zurückgeworfen werden. Die andere Hälfte geht, linear polarisirt, durch die Platte P, wo durch magnetische Kräfte die Polarisationsebene um 45° gedreht werden soll. Weiter fallen diese Strahlen auf N_2. Dies Nicol'sche Prisma soll so orientirt sein, dass alle diese Strahlen hindurchgehen und auf ds_2 fallen. Von den in umgekehrter Richtung von ds_2 ausgehenden Strahlen wird die in Nicol N_2 total reflectirte Strahlung zurückgelenkt. Die hindurchgehenden fallen auf P und hier wird ihre Ebene so gedreht, dass sie senkrecht steht auf der Polarisationsebene der von ds_1 kommenden, aus N_1 austretenden Strahlen. Sie können also N_1 nicht passiren, sondern werden total reflectirt, sodann vom Spiegel S_1 zurückgeworfen, wieder in N_1 total reflectirt, ebenso in N_2, dann wieder von S_2 zurückgeworfen werden sie zum dritten Male von P gedreht und bekommen nun eine Polarisationsebene, die sie durch N_1 vollständig hindurchgehen lässt (Fig. 2). Da diese Strahlen einen längeren Weg zurückgelegt haben, als die von ds_1 nach ds_2 gehenden, so umspannt das Strahlenbündel, das bei gleicher Weglänge ds_1 umspannt haben würde, jetzt ein grösseres Flächenstück. Hier ist r für die beiden Richtungen verschieden zu setzen und wir haben für die Strahlung, die von ds_1 nach ds_2 geht,

$$e\, d\, s_1 \frac{d\, s_2}{r_1^2},$$

für die umgekehrt von ds_2 nach ds_1 gehende

$$e\, d\, s_2 \frac{d\, s_1}{r_2^2}.$$

Da ich nun r_2 beliebig gross gegen r_1 machen kann, so kann ich die zweite Strahlenmenge gegen die erste verschwinden lassen. Durch Spiegel S_3 kann ich die an ds_1 vorbeigehenden Strahlen wieder nach ds_2 zurückreflectiren. Ich kann also

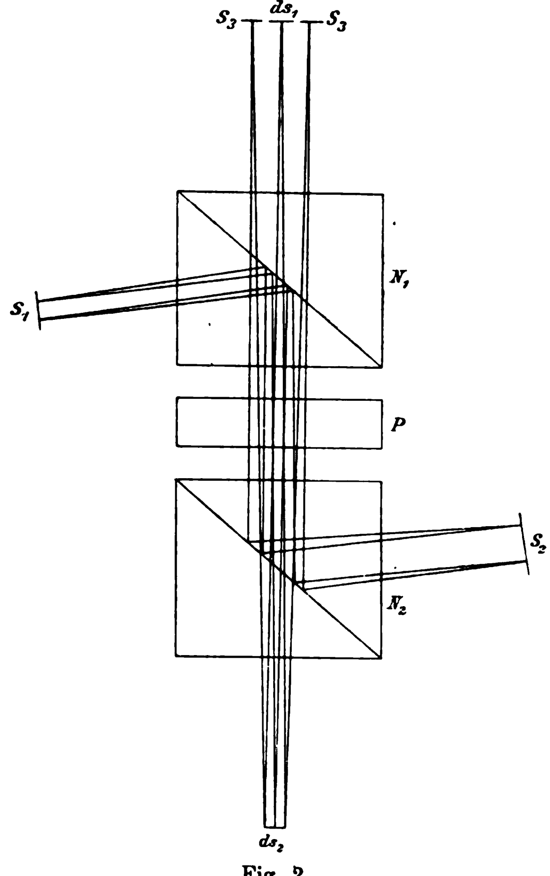


Fig. 2.

mit unbegrenzter Annäherung die Anordnung so treffen, dass ds_2 dreimal soviel Strahlung erhält als ds_1, wie ich es früher behauptet habe.

Diese Betrachtung hat eine gewisse Analogie zu dem von **Clausius** gegebenen Beweis der Abhängigkeit der Strahlung vom umgebenden Medium.

Es möge (Fig. 3) ds_1 in einem optisch dünneren, ds_2 in einem optisch dichteren Medium liegen. Hier ist nun zwar die Reciprocität des Strahlenganges bei den zwischen ds_1 und ds_2 hin und hergehenden Strahlen gewahrt, aber die reciproken Kegel erleiden beim Uebergang von einem Medium zum anderen durch die Brechung eine verschiedene Veränderung. Der von ds_2 nach ds_1 gehende vergrössert seine Oeffnung, der umgekehrte verkleinert sie.

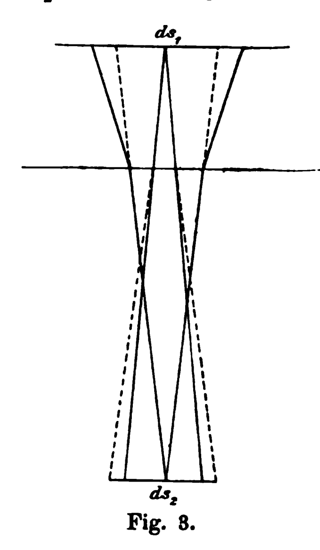


Fig. 3.

Also gelangen weniger Strahlen nach ds_1 als nach ds_2. Hier wird der Ausgleich durch die Annahme herbeigeführt, dass ds_2 im Verhältnis des Quadrates des Brechungsindex mehr Strahlung aussendet als ds_1.

Das Missverständnis des Hrn. Brillouin liegt darin, dass er mit vollkommen parallelen Strahlen operirt, was bei derartigen Betrachtungen unzulässig ist. Parallele Strahlen sind immer nur ein Grenzfall.

Hr. Planck hat die Ansicht ausgesprochen[1]), dass Ausbreitung der Strahlung ein umkehrbarer Vorgang sei, sobald Emission, Absorption und Zerstreuung der Strahlung ausgeschlossen wird. Dem gegenüber muss ich an meiner früher ausgesprochenen Ansicht festhalten, dass Ausbreitung der Strahlung auf einen grösseren Raum nur dann umkehrbar ist, wenn die Strahlung vermöge ihres Druckes bei der Ausbreitung das Maximum der Arbeit leistet, das sie leisten kann.

Da Hr. Planck von einem Strahlenbündel bestimmter Richtung spricht, so will ich im Folgenden ein solches betrachten. Sei ds (Fig. 4) ein schwarzes, strahlendes Element, R_1 eine vollkommen spiegelnde Halbkugel. Alle Strahlen, die von ds ausgehen, kehren wieder zu ihr zurück. Es ist dies ein Zustand, den ich als labiles Gleichgewicht der Strahlung

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 736. 1900.

zeichnet habe. Denken wir uns auf ds einen vollkommenen
iegel gelegt, so wird am Gleichgewicht der Strahlung nichts
stört, ebenso wenig, wenn der Spiegel vollkommen zerstreut.
ssen wir nun R_1 sich allmählich ausdehnen und in R_2 über-
ien, so wird nach wie vor alle Strahlung nach ds zurück-
iren.

Bei dieser Ausdehnung kann man eine bestimmte Menge
beit gewinnen, die sich aus dem elektromagnetischen Druck
d der Dichtigkeit der Strahlung leicht berechnen lässt. Mit
ser Arbeit kann ich dann bei der Zusammenziehung der
gel von R_2 auf R_1 den Druck der Strahlen wieder über-
iden und den Anfangszustand wiederherstellen.

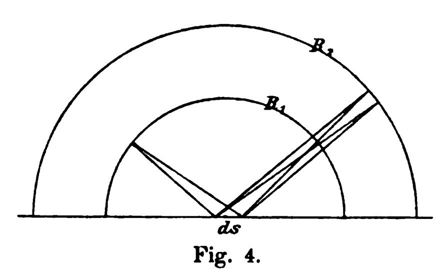


Fig. 4.

Wenn ich dagegen R_1 plötzlich beseitige und die Strahlung
h bis R_2 ausdehnen lasse, so wird ein neuer Gleichgewichts-
stand hergestellt, bei dem die Strahlung nicht dieselbe Dichte
t, als wenn ds mit der ursprünglichen Temperatur gegen
strahlen würde. Es entspricht dies einer Temperatur-
niedrigung, für die keine Compensation geleistet ist. Der
rgang ist also nicht umkehrbar. Hierbei ist keine Emission,
bsorption oder Zerstreuung der Strahlen eingetreten.

Die Energieverteilung im Spectrum der Strahlung eines
hwarzen Körpers lässt sich nach unseren bisherigen Kennt-
ssen der Eigenschaften der Körper aus rein thermodyna-
schen Betrachtungen nicht gewinnen. Gegen einen Versuch[1],
s gastheoretischen Hypothesen die Emissionsfunction ab-
eiten, sind zwei Einwürfe erhoben worden.[2])

Ich hatte angenommen, dass jedes Molecül nur Strahlen
er Wellenlänge aussendet und dass die Strahlung pro-

1) W. Wien, Wied. Ann. 58. p. 662. 1896.
2) O. Lummer u. E. Jahnke, Ann. d. Phys. 3. p. 283. 1900.

portional zu setzen ist der Anzahl der diese Schwingungen aussendenden Molecüle. Nun hängt die Strahlung eines schwarzen Körpers nicht von der Natur der die Strahlung herstellenden Molecüle ab. Also dürfte auch die Anzahl der strahlenden Molecüle nicht in Frage hommen. Ich habe hiergegen schon in meinem Pariser Referat bemerkt, dass die Anzahl der Molecüle durch den zweiten Hauptsatz notwendig wird, weil die Irreversibilität und damit die Herstellung des Wärmegleichgewichtes nur erst durch das Zusammenwirken einer grossen Anzahl von Molecülen hervorgerufen wird. Bei einer geringen Anzahl würde sich überhaupt kein Gleichgewichtszustand der Strahlung herstellen. Der zweite Einwand bezieht sich darauf, dass bei der Anwendung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes ein die Temperatur enthaltender Factor fortgelassen ist.

Ich habe die Begründung für das Fortlassen dieses Factors nicht gegeben, weil dieselbe ausserordentlich einfach ist. Ich will nun, da hieraus ein Einwand gegen die Ableitung meines Gesetzes gemacht ist, etwas näher darauf eingehen.

Wenn man den Factor beibehält, so erhält man, wie die Herren Lummer und Jahnke richtig bemerken, die Formel

$$E_\lambda = \frac{C}{\lambda^{\frac{13}{2}} \vartheta^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{c}{\lambda \vartheta}}.$$

Nun müssen aber, wie ich früher gezeigt habe[1]), alle Formeln verworfen werden, die zu einer Curve führen, die steiler gegen die Abscissenaxe abfällt, wie die Curve

$$\frac{\text{const.}}{\lambda^5}.$$

Es darf nämlich die Energie einer bestimmten Wellenlänge nicht sinken, wenn die Temperatur steigt. Dies würde aber bei der obigen Formel der Fall sein. Von einer bestimmten Temperatur an würde E mit weiter steigender Temperatur kleiner werden. Dass aber E mit steigender Temperatur nicht sinken darf, ist eine ebenso notwendige thermodynamische Folgerung, wie das Stefan'sche Gesetz und das Verschiebungsgesetz, die für die Feststellung der Formel herangezogen sind.

1) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 159. 1894.

Das Fortlassen des Factors $(\lambda\vartheta)^{-\frac{5}{2}}$ ist daher thermo-
namisch wohlbegründet. Weshalb dadurch der physikalische
in des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes verloren gehen
l, habe ich nicht verstehen können.

Ich setze die Strahlung bei einer constant gehaltenen
mperatur der Anzahl der strahlenden Molecüle proportional.
folgt dann das Gesetz, das ich abgeleitet habe, sobald eben
e thermodynamisch begründeten Gesetze erfüllt werden sollen.
es ist ganz unabhängig von der Temperatur, von der ich
sgehe, und wenn nun mit Rücksicht auf die thermodyna-
schen Gesetze der Factor, der die Temperatur enthält, wegfällt,
bedeutet das physikalisch, dass die Strahlung ausser der An-
hl der Molecüle noch einer bestimmten Temperaturfunction pro-
rtional sein muss, damit sie bei jeder Temperatur der Anzahl
r Molecüle proportional sei. Das ist aber keine neue Hypo-
se, sondern durch die thermodynamischen Gesetze gefordert.

Ich möchte hierbei noch bemerken, dass ich niemals die
gründung meines Gesetzes für zwingend angesehen habe,
s schon durch die Notwendigkeit der Einführung uncontrollir-
er Hypothesen ausgeschlossen ist. Ich habe im Gegenteil
drücklich ausgesprochen, dass ich durch die Prüfung des
setzes an der Erfahrung umgekehrt einen Einblick in die
lecularthcorie erwartete.

Auf die übrigen Erörterungen der Arbeit von Lummer
d Jahnke einzugehen, halte ich insofern für unnötig, als
sich darin ausschliesslich um die Aufstellung rein empirischer
rmeln handelt.

Was nun die Vergleichung des eben besprochenen Strahlungs-
setzes mit der Erfahrung betrifft, so ist die Ueberein-
immung für kürzere Wellen eine so gute, dass dieselbe nicht
ehr als zufällig angesehen werden kann. Für längere Wellen
ben sich Abweichungen gezeigt.[1]) Ich muss nun zunächst
rvorheben, dass ich immer noch, im Gegensatze zu Hrn.
anck[2]), an der früher geäusserten Ansicht[3]) festhalte, dass

1) Wenn sich solche Abweichungen bei einer bestimmten Temperatur
gen, so folgt aus meinem Verschiebungsgesetz, dass sie mit steigender
nperatur zu immer kleineren Wellenlängen vorrücken.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 725. 1900.

3) W. Wien, Wied. Ann. 49. p. 633. 1893.

kurze und lange elektromagnetische Wellen nicht nur einen quantitativen Unterschied in ihren Beziehungen zur Wärmestrahlung darstellen. Bei der Absorption ist jetzt wohl allgemein angenommen, dass diese bei längeren Wellen durch einen einzelnen Vector, oder, was dasselbe bedeutet, unter Voraussetzung der Continuität der Materie dargestellt wird, dass dagegen bei kürzeren Wellen der Einfluss der Molecularconstitution der Körper von Einfluss ist. Ganz dasselbe muss auch für die Emission gelten. Ich halte es daher von vornherein für unwahrscheinlich, dass ein Strahlungsgesetz, das sich auf molecularen Hypothesen aufbaut, auch für sehr lange Wellen noch gültig bleiben soll. Die Uebereinstimmung mit der Erfahrung für kurze Wellen spricht offenbar dafür, dass die gemachten Voraussetzungen bei nicht zu langen Wellen annähernd zutreffen.

Mit Rücksicht hierauf halte ich es für wenig aussichtsvoll, ein allgemein gültiges Strahlungsgesetz auf molecularen Hypothesen aufzubauen, solange eine rein thermodynamische Ableitung unmöglich ist. Es scheint mir vielmehr die Meinung des Hrn. Paschen, die er mir brieflich mitgeteilt hat, zunächst mehr zu versprechen, die Darstellung des Strahlungsgesetzes für lange Wellen, unabhängig von dem für kürzere Wellen gültigen, zu versuchen, ebenso wie man für langsame elektrische Schwingungen andere Formeln braucht als für sehr schnelle.

Hr. Planck[1]) hat in einer auf der Resonanz eines elektrischen Dipols begründeten Theorie einen Ausdruck für die elektromagnetische Entropie abgeleitet, aus dem das von mir aufgestellte Strahlungsgesetz folgt.

Ich habe gegen diese Ableitung schon in meinem Pariser Bericht zwei Bedenken erhoben. Erstens fehlt der Nachweis, dass die eingeführte Hypothese der natürlichen Strahlung die einzige ist, die zur Irreversibilität führt. Es bleibt daher zweifelhaft, ob die betrachteten Vorgänge mit der Wärmestrahlung überhaupt etwas zu thun haben. Dann werden bei der Ableitung des Ausdruckes für die Entropie die strahlenden Resonatoren als unabhängig voneinander angenommen. Anderer-

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69 u. p. 719. 1900.

seits beruht die Ableitung darauf, dass mehrere Resonatoren vorhanden sind. Hierin scheint mir ein Widerspruch zu liegen. Sollten diese beiden Lücken sich noch ausfüllen lassen, so wäre die Planck'sche Theorie streng thermodynamisch begründet.

Endlich möchte ich noch eine Bemerkung von Lord Rayleigh[1]) besprechen, die er gegen mein Strahlungsgesetz gemacht hat, dass nämlich die Strahlung bei unendlich wachsender Temperatur gegen eine bestimmte Grenze convergirt.

Das ist allerdings der Fall, dafür wird dann aber die Energie in der Nähe der Wellenlänge Null unendlich gross, d. h. es tritt schliesslich nur noch eine Steigerung der Intensität der ganz kurzen Wellenlängen auf, während die längeren Wellen nicht mehr zunehmen. Die Steigerung der Gesamtemission folgt nach wie vor dem Stefan'schen Gesetz.

Dass bestimmte Wellenlängen nicht mehr zunehmen, ist übrigens nach dem Gesetz für jede Temperatur der Fall. Es sind das die Wellenlängen, bei denen $c/\lambda\vartheta$ sehr klein ist. Hiernach sind Strahlen von sehr grosser Wellenlänge überhaupt bei keiner Temperatur über eine gewisse Intensität hinaus zu erreichen, was die Erfahrung bisher bestätigt hat. Einen Einwurf gegen mein Gesetz kann ich in diesem Verhalten nicht finden.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49. p. 539. 1900.

(Eingegangen 12. October 1900.)

11. *Notiz über die Ursachen der seculären Variationen des Erdmagnetismus;* *von P. S. Wedell-Wedellsborg.*

Es ist durch die Untersuchungen F. Exner's und anderer bewiesen, dass die Erde eine bedeutende, negative elektrische Ladung besitzt. Durch directe Versuche von H. A. Rowland und durch Induction aus bekannten elektromagnetischen Erscheinungen ist bewiesen, dass ein rotirender, elektrischer Körper ein Magnetfeld hervorbringt. Ferner ist bekannt, dass Eisen und Nickel, wenn sie sich in der Nähe der kritischen Temperaturen ihres Magnetismus befinden, auch von sehr schwachen Magnetfeldern magnetisirt werden. Demzufolge wird die Rotation der Erde ein Magnetfeld hervorbringen, dessen Axe mit der Erdaxe zusammenfällt, und dessen Sinn mit dem thatsächlichen Sinne des Erdmagnetismus übereinstimmt. Bekanntlich fällt aber die Magnetaxe der Erde nicht genau mit ihrer Rotationsaxe zusammen, sondern bildet mit derselben einen Winkel von ungefähr 20°, und überdies dreht sie sich langsam um die Rotationsaxe der Rotation entgegen. Beide magnetischen Pole wandern also immer langsam gegen Westen.[1])

Die Ursachen dieser Erscheinung kann man in den Beobachtungen und Theorien von Adam Paulsen suchen.[2])

Dieser Forscher hat experimentell bewiesen, dass die Sonnenfleckenstrahlen elektrische Ströme auf der Erde hervorrufen, und dass diese Ströme etwa folgenden Verlauf zeigen: Von den Aequatorialgegenden, wo die elektrische Energie durch Insolation entsteht, geht der positive Strom abwärts

1) Vgl. Lord Kelvin, Popular Lectures and Addresses 3. p. 25.
2) Adam Paulsen, Oversigt Kgl. Danske Vid. Forh. 1894. p. 162.

arch die Erde und auf höheren Breiten wieder aufwärts, ährend die negative Strömung von niederen Breiten in den ichsten Schichten der Erdatmosphäre gegen die Polargegenden rläuft. Diese Ströme haben offenbar eine tägliche Periode, eil ihre elektromotorische Kraft durch Insolation entsteht: hmen wir an, dass diese Ströme am Tage bedeutend stärker id als der Nacht, dann bilden sie auf jeder Hemisphäre ein lbringförmiges Solenoid, welches immer auf der Tagseite r Erde liegt, und dessen Magnetkraftlinien auf der nörd-chen Halbkugel von West nach Ost, auf der südlichen von st nach West verlaufen: die magnetischen Pole der Erde egen immer ausserhalb dieser Solenoide (nämlich tief in der rde) und werden sich am Tage im schwächsten Teil der olenoidenfelder, der Nacht im stärkeren Teil befinden: folglich ekommen sie jede Nacht Antriebe gegen Westen. und werden ich also langsam gegen Westen bewegen. Um die Wahrheit er Paulsen'schen Theorie hervortreten zu lassen, führe ich och einige Citate an: Es ist allgemein angenommen, dass ie Strahlen der Sonnenflecken von den höchsten Schichten er Erdatmosphäre absorbirt werden und dadurch elektrische nergie hervorrufen, welche sich alsbald in Polarlichter, elek-ische und magnetische Stürme etc. umsetzt. Evershed[1]) id Ricco[2]) halten die Sonnenfleckenstrahlen für hoch-mperirtes kurzwelliges Licht, und solches hat bekanntlich e Eigenschaft, elektrische Energie hervorzurufen, wenn es n Gasen absorbirt wird. Wenn wir annehmen, dass die ichsten Schichten der Erdatmosphäre gegenüber der Erd-tation durch Attraction des Mondes retardirt sind, so werden e dort entstandenen elektrischen Massen eine westliche Be-egung im erdmagnetischen Felde haben, und folglich geht e positive Elektricität abwärts, die negative aufwärts und gen die Pole. C. Meldrum[3]) hat 1873 die Beobachtung iblicirt, dass Sonnenflecken in den Tropen starke Cyclone und iederschläge hervorbringen, und da elektrische Luft die Eigen-haft hat, gesättigten Wasserdampf zu verdichten, so zeigt

1) Evershed, Astroph. J. Chicago, April 1897. p. 296.
2) Ricco, l. c. August 1897. p. 91—94.
3) C. Meldrum, Proc. Roy. Soc. 21. p. 297. 1873.

dies eine abwärtsgehende Strömung von Elektricität an. Dass es in der That die positive Elektricität ist, welche auf niederen Breiten abwärts strömt, beweist auch die Beobachtung Paulsen's, *dass das Potential der niederen Luftschichten in den Polargegenden negativer ist, als unter Aequatorgegenden,* wo also die negative Elektricität der Erde von der abwärtsgehenden positiven Elektricität zum Teil neutralisirt wird.

Kopenhagen, September 1900.

(Eingegangen 4. October 1900.)

---

12. *Eine einfache Modification des Wehnelt'schen Unterbrechers; von J. v. Pallich.*

(Aus dem akademischen Anzeiger d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Nr. XII, Sitzung vom 3. Mai 1900.)

Der nachfolgend beschriebene Unterbrecher ist sehr einfach und billig herzustellen und trotzdem sehr wirksam; er bietet sogar vor den bisher construirten Ausführungen mehrere Vorteile.

Als negative Elektrode dient ein 3—5 mm dicker, blanker Kupferdraht, der in ein ungefähr 20 cm langes Glasröhrchen so weit hineingesteckt ist, dass unten noch ein 2—3 cm langes Stück desselben hervorragt; als positive Elektrode dient ein 1—2 mm dicker *Stahldraht*, der gleichfalls von einem Glasröhrchen umgeben ist, dessen untere Mündung jedoch an der Gebläselampe so weit verengt ist, dass der Stahldraht eben noch hindurchtreten kann. Dieser Teil muss, weil heftigen Erschütterungen ausgesetzt, sehr stark gemacht werden. Am oberen Ende geht der Stahldraht mit sanfter Reibung durch ein Korkstück hindurch, dessen Bohrung oben mit einer napfförmigen Erweiterung versehen ist. Letztere dient zur Aufnahme eines Tropfens Quecksilber zum Zwecke der Stromzuleitung. Beide Glasröhrchen werden nun parallel zueinander durch einen Kautschukstopfen gesteckt, der in den Hals einer Flasche (eines $^1/_2$ Liter-Kolbens) versenkt ist, welche den Elektrolyt (gut leitende verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spec. Gewicht) bis auf 3 cm unterhalb des Stopfens enthält. Seitliche Einkerbungen des Stopfens gestatten ein Zurückfliessen des Elektrolyten, wenn derselbe infolge hoher Betriebsspannung aus der Röhre mit dem Stahldrahte übersteigen sollte. Das Ganze wird zur Kühlhaltung in eine grössere Wanne mit kaltem Wasser eingetaucht. Die Glasröhrchen sollen bis einige Centimeter in den Elektrolyten hinabreichen, wobei das die Anode enthaltende Röhrchen etwas tiefer eintauchen soll, als das andere. Vor dem Versuche zieht man den Stahldraht weiter in die Höhe, was den Widerstand vermehrt, und senkt ihn dann

nach Stromschluss allmählich tiefer, bis das eingeschaltete Ampèremeter die passende Stromstärke anzeigt oder bis die gewünschte Funkenlänge und Frequenz der Unterbrechungen erreicht ist. Ein besonderer Vorschaltwiderstand ist dabei meist ganz entbehrlich. Sobald die Stahlspitze so weit verzehrt ist, dass die Wirkung abnimmt, senkt man dieselbe wieder tiefer ein. Es gelingt so leicht, die Wirkung stundenlang constant zu erhalten. Der Stahldraht hat sich unter den versuchten Elektroden am besten bewährt; ein Kupferdraht würde zu rasch angegriffen werden, und einem Platindrahte gegenüber hat der Stahldraht wegen seiner Billigkeit den Vorzug. Durch die elektrolytische Wirkung bildet sich an der verengten Mündung der Glasröhre am Stahlstäbchen in kurzer Zeit eine Einschnürung aus, welche für die Wirkung des Apparates vorteilhaft erscheint, da dadurch die Verdampfung energischer zu stande kommt. Es scheint von der activen Stahlspitze dieser eingeschnürte Teil die Hauptwirkung auszuüben, während der tiefer eintauchende Teil derselben nur einen Teil der Stromführung vermittelt. Der beschriebene Unterbrecher fand vorteilhafte Anwendung beim Durchleuchten von grossen Geissler'schen Röhren, von Röntgenapparaten, beim Experimentiren mit Blitzröhren und Blitztafeln etc. Für Röntgenröhren ergab, bei einer Schlagweite des Inductoriums von 15 cm, eine Spannung von 60 Volt die besten Resultate. Bei höherer Spannung (bis 100 Volt) nahm die Wirkung, besonders bei stark evacuirten Röntgenbirnen, wieder ab. Beim Nichtgebrauche wird der Stahldraht ganz herausgenommen.

(Eingegangen 7. September 1900.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ı00. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 3.

1. *Ueber Wechselwirkung und Gleichgewicht trigonaler Polsysteme, ein Beitrag zur Theorie der Krystallstructur;* *von E. Riecke.*

(Im Auszuge mitgeteilt in der Physikal. Zeitschrift 1. p. 277. 1900.)

1. Nach einer ziemlich allgemein angenommenen Vor-
ıllung beruht das Wachstum eines Krystalles darauf, dass
ı vorhandener Kern auf die Molecüle der krystallisirenden
bstanz zugleich anziehende und richtende Kräfte ausübt.
hon die Bildung der Kerne selbst würde dann auf das Spiel
lcher Kräfte zurückzuführen sein. Mit der Aufstellung dieser
gemeinen Vorstellung ist indes für die Erkenntnis der
ystallisationsprocesse noch wenig gewonnen; zu einem Leit-
den, der möglicherweise zu nützlichen Gesichtspunkten für
e weitere Forschung führt, kann man die Vorstellung nur
twickeln, wenn man sie in exacter Weise formulirt und
rchführt. Ueber einen ersten Schritt in dieser Richtung
ll in den folgenden Zeilen berichtet werden; es handelt sich
rum, an einem bestimmten Beispiel zu zeigen, wie man das
stellte Problem mathematisch formuliren und verfolgen kann.

Ein doppelter Weg scheint sich der Untersuchung dar-
bieten. Man kann den Krystall als ein Continuum be-
ıchten. Es handelte sich dann um die Aufgabe, für den
ystall ein Analogon zu der Capillaritätstheorie der Flüssig-
iten zu entwickeln. Der Oberflächendruck würde abhängig
n von der Lage der den Krystall begrenzenden Fläche; die
der Oberfläche des Krystalles liegenden tangentialen Span-
ngen würden nicht allein von der Lage der betrachteten
enzfläche abhängen, sondern auch von der Lage der Nachbar-
chen. Die tangentialen Spannungen würden in einer und
selben Fläche nach verschiedenen Richtungen verschiedene

sein. Man würde zu untersuchen haben, welche Eigenschaften sich für das System der capillaren Drucke und Spannungen aus den allgemeinen Symmetrieverhältnissen des Krystalles ergeben. Die Verfolgung dieses Weges gewinnt ein besonderes Interesse durch die von Lehmann entdeckten fundamentalen Erscheinungen, nach denen der krystallinische Zustand mit den capillaren Eigenschaften einer Flüssigkeit verträglich ist.

Der zweite Weg ist der moleculartheoretische, bei dem man von bestimmten Vorstellungen über Natur und Wechselwirkung der Molecüle ausgeht, und von hier aus zu den Gesetzen des Aufbaues der Krystalle, zu der Kenntnis der Oberflächendrucke und Spannungen vorzudringen sucht. Ich habe im Folgenden diesen zweiten Weg eingeschlagen, weil er mir leichter schien, insbesondere, weil die gewonnenen Sätze sich leichter durch die unmittelbare Anschauung controliren lassen.

Was nun die Constitution der Molecüle anbelangt, so liegt es nahe, die zwischen ihnen anzunehmenden richtenden Kräfte aus der Existenz von elektrischen oder magnetischen Polsystemen herzuleiten, welche mit den Molecülen fest verbunden sind. Die einfachste Annahme wäre die, dass jedes Molecül mit *einem Paar* von Polen verbunden sei, dass es also ein permanentes elektrisches oder magnetisches Moment besitze. Doch stiess ich gerade bei dieser Annahme auf eigentümliche Schwierigkeiten, welche mich veranlassten, von ihrer Verfolgung vorerst abzusehen, und dafür eine anscheinend complicirtere Aufgabe in Angriff zu nehmen.

In meiner Arbeit über die Moleculartheorie der piëzoelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften der Krystalle[1]) habe ich mich mit den Eigenschaften eines elektrischen Polsystems beschäftigt, welches ich dort als ein *trigonales* bezeichnet habe. Man erhält ein solches Polsystem, wenn man die Ecken eines regulären Sechseckes abwechselnd mit positiven und negativen elektrischen Polen von gleicher Stärke besetzt. Wir nehmen nun an, dass die ponderabelen Molecüle einer krystallinischen Substanz mit solchen Polsystemen verbunden seien; zu den anziehenden und abstossenden Kräften, welche wir der ponderabelen Masse beilegen, treten dann noch die zwischen den Polsystemen vorhandenen elektrischen Wirkungen

1) E. Riecke, Göttinger Abhandl. 38. p. 1. 1892; Wied. Ann. 49. p. 459. 1893.

hinzu. Diese sind einerseits translatorischer Natur, anziehend oder abstossend je nach der wechselseitigen Orientirung der Systeme; andererseits rotatorisch, sodass wir in der That die richtenden Kräfte erhalten, die nach der zu Anfang erwähnten Vorstellung von einem Molecül auf ein anderes ausgeübt werden sollen.

Ich habe in der angeführten Arbeit gezeigt, dass man mit Hülfe trigonaler Polsysteme Molecülgitter construiren kann, welche die Symmetrieeigenschaften der sphenoidisch-hemiëdrischen Gruppe des hexagonalen Systems besitzen. Bis zu einem gewissen Grade entsprechen diese Gitter auch den Symmetrieverhältnissen der trapezoëdrisch-hemiëdrischen Gruppe, welcher der Quarz angehört. Die im Folgenden entwickelten Resultate würden sich also zunächst auf die sphenoidisch-hemiëdrische Gruppe beziehen; sie werden aber auch für die Verhältnisse des Quarzes eine gewisse typische Bedeutung haben.

2. *Bezeichnungen.* Ehe wir auf das Problem selbst eingehen, mögen noch ein paar Bezeichnungen eingeführt werden, die wir im Folgenden gebrauchen wollen.

Es sei O der Mittelpunkt des regulären Sechseckes, dessen Ecken mit den elektrischen Polen besetzt sind. P, P', P'' seien die positiven Pole; wir bezeichnen dann die Richtungen OP, OP', OP'' als die *Hauptaxen* des Polsystems. Verbinden wir andererseits die Mitten von je zwei einander gegenüberliegenden Sechsecksseiten, so erhalten wir drei andere Axen, die wir *Nebenaxen* nennen wollen.

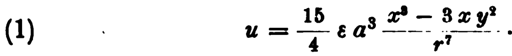
Die im Mittelpunkte des von einem Polsystem gebildeten Sechseckes auf seiner Ebene errichtete Senkrechte nennen wir die *Normale* des Polsystems. Eine durch die Normale und eine Hauptaxe gehende Ebene nennen wir einen *Hauptschnitt*, eine die Normale mit einer Nebenaxe verbindende Ebene einen *Nebenschnitt* des Systems.

O und O_1 seien die Mittelpunkte zweier trigonaler, in einer Ebene liegender Polsysteme T und T_1. Fällt eine Hauptaxe von T und ebenso eine Hauptaxe von T_1 mit der Centrallinie OO_1 zusammen, so sagen wir, die Polsysteme liegen zu einander in der *Hauptstellung*. Wir nennen diese Stellung die *erste Hauptstellung*, wenn die Polsysteme gleich gerichtet, die *zweite Hauptstellung*, wenn sie einander entgegengesetzt gerichtet sind. *Nebenstellung* nennen wir eine Lage der Polsysteme, in welcher Nebenaxen von T und T_1 mit der Centrallinie OO_1 zusammen-

fallen. Die *erste Nebenstellung* haben wir bei gleicher Richtung der Polsysteme, die *zweite Nebenstellung* bei entgegengesetzter.

3. Die erste Aufgabe, welche zu lösen ist, besteht in der Aufstellung des *Potentiales, welches zwei trigonale Polsysteme wechselseitig aufeinander ausüben.* Das eine Polsystem T betrachten wir dabei als fest, das andere T_1 als beweglich. Die Beweglichkeit von T_1 ist eine doppelte, einmal kann sich sein Mittelpunkt O_1 beliebig im Raume verschieben, zweitens kann sich das System beliebig um diesen Mittelpunkt drehen.

Den Mittelpunkt O des im Raume festliegenden Systems machen wir zum Anfangspunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems. Die x-Axe falle zusammen mit der Hauptaxe OP, die y-Axe mit der dazu senkrechten Nebenaxe, die z-Axe mit der Normale. Hat die Seite des regulären Sechseckes die Länge a, ist ε die Stärke der in den Ecken des Sechseckes verteilten positiven und negativen Pole, so ist das Potential des Systems T in einem Punkt O_1 mit den Coordinaten x, y, z gegeben durch:



$$u = \frac{15}{4} \varepsilon a^3 \frac{x^3 - 3xy^2}{r^7}. \tag{1}$$

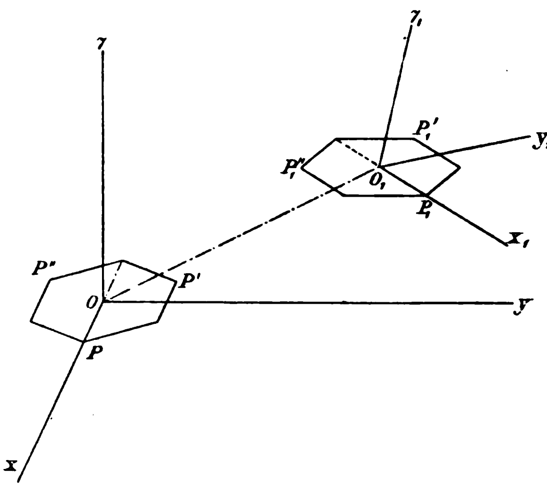


Fig. 1.

Der Punkt O_1 sei nun der Mittelpunkt des zweiten trigonalen Polsystems T_1; die drei positiven Pole von T_1 seien P_1, P_1', P_1''; die Richtungscosinusse der Radien $O_1 P_1$, $O_1 P_1'$, $O_1 P_1''$ seien bez. $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — $\alpha_1', \alpha_2', \alpha_3'$ — $\alpha_1'', \alpha_2'', \alpha_3''$.

Zwischen diesen Cosinussen bestehen dann die Beziehungen:

$$(2)\qquad \alpha_1 + \alpha_1' + \alpha_1'' = 0, \quad \alpha_2 + \alpha_2' + \alpha_2'' = 0, \quad \alpha_3 + \alpha_3' + \alpha_3'' = 0.$$

Man übersieht nun, dass man das Potential $\mathfrak{U}$, welches von T auf T_1 ausgeübt wird, aus dem Potential u durch einen dem Taylor'schen Satz entsprechenden Differentiationsprocess ableiten kann. Zunächst ist das Potential von T auf den Pol P_1 gegeben durch:

$$\begin{aligned} &\varepsilon u + \varepsilon a \left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3\right) \\ &+ \frac{1}{1.2}\varepsilon a^2 \left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3\right)^2 \\ &+ \frac{1}{1.2.3}\varepsilon a^3 \left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3\right)^3. \end{aligned}$$

Das Potential auf den negativen Pol, welcher P_1 diametral gegenüberliegt, erhält man, wenn man in dem vorstehenden Ausdruck ε mit $-\varepsilon$ und a mit $-a$ vertauscht. Die Potentialsumme für die beiden Pole von T_1, welche auf dem Radius $O_1 P_1$ liegen, ist somit:

$$2\varepsilon a \left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3\right) + \tfrac{1}{3}\varepsilon a^3 \left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3\right)^3.$$

In derselben Weise bilden wir die Potentialsumme für die Polpaare, welche auf den Radien $O P_1'$ und $O P_1''$ liegen. Wegen der zwischen den cos α, α', α'' bestehenden Beziehungen ergiebt sich dann für das von dem System T auf T_1 ausgeübte Potential der Ausdruck:

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{3}{\varepsilon a^3}\,\mathfrak{U} = &\left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1 + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2 + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3\right)^3 \\ + &\left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1' + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2' + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3'\right)^3 \\ + &\left(\frac{\partial u}{\partial x}\alpha_1'' + \frac{\partial u}{\partial y}\alpha_2'' + \frac{\partial u}{\partial z}\alpha_3''\right)^3. \end{aligned}\right.$$

Wir setzen nun zur Abkürzung:

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} &\alpha_1^3 + \alpha_1'^3 + \alpha_1''^3 = A, \quad \alpha_2^3 + \alpha_2'^3 + \alpha_2''^3 = B, \quad \alpha_3^3 + \alpha_3'^3 + \alpha_3''^3 = C, \\ &\alpha_1\alpha_2^2 + \alpha_1'\alpha_2'^2 + \alpha_1''\alpha_2''^2 = E, \quad \alpha_1\alpha_3^2 + \alpha_1'\alpha_3'^2 + \alpha_1''\alpha_3''^2 = F, \\ &\alpha_2\alpha_1^2 + \alpha_2'\alpha_1'^2 + \alpha_2''\alpha_1''^2 = G, \quad \alpha_2\alpha_3^2 + \alpha_2'\alpha_3'^2 + \alpha_2''\alpha_3''^2 = H, \\ &\alpha_3\alpha_1^2 + \alpha_3'\alpha_1'^2 + \alpha_3''\alpha_1''^2 = J, \quad \alpha_3\alpha_2^2 + \alpha_3'\alpha_2'^2 + \alpha_3''\alpha_2''^2 = K, \\ &\qquad \alpha_1\alpha_2\alpha_3 + \alpha_1'\alpha_2'\alpha_3' + \alpha_1''\alpha_2''\alpha_3'' = D. \end{aligned}\right.$$

Dann wird:

$$
(5)\quad \left\{\begin{aligned}
\frac{3}{\varepsilon a^3}\cdot \mathfrak{U} = {} & A\frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + 3E\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial y^2} + 3F\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial z^2} \\
& + 3G\frac{\partial^3 u}{\partial y\,\partial x^2} + B\frac{\partial^3 u}{\partial y^3} + 3H\frac{\partial^3 u}{\partial y\,\partial z^2} \\
& + 3J\frac{\partial^3 u}{\partial z\,\partial x^2} + 3K\frac{\partial^3 u}{\partial z\,\partial y^2} + C\frac{\partial^3 u}{\partial z^3} \\
& + 6D\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial y\,\partial z}\,.
\end{aligned}\right.
$$

Zwischen den in diesem Ausdrucke auftretenden Grösse bestehen aber die Beziehungen:

$$A + E + F = 0, \quad B + G + H = 0, \quad C + J + K = 0$$

und:

$$
(6)\quad \left\{\begin{aligned}
\frac{\partial^3 u}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial y^2} + \frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial z^2} &= 0, \\
\frac{\partial^3 u}{\partial y\,\partial x^2} + \frac{\partial^3 u}{\partial y^3} + \frac{\partial^3 u}{\partial y\,\partial z^2} &= 0, \\
\frac{\partial^3 u}{\partial z\,\partial x^2} + \frac{\partial^3 u}{\partial z\,\partial y^2} + \frac{\partial^3 u}{\partial z^3} &= 0.
\end{aligned}\right.
$$

Wir können sie benutzen, um den Ausdruck (5) noch weit zu vereinfachen. Um für das Potential $\mathfrak{U}$ eine übersicl liche Darstellung zu gewinnen, führen wir die weiteren A kürzungen ein:

$$
(7)\quad \left\{\begin{aligned}
&\tfrac{4}{3}(4E + F) = \mathrm{E}, \quad \tfrac{4}{3}(4G + H) = \Gamma, \quad \tfrac{4}{3}(4J + K) = \mathrm{I}, \\
&\tfrac{4}{3}(E + 4F) = \Phi, \quad \tfrac{4}{3}(G + 4H) = \mathrm{H}, \quad \tfrac{4}{3}(J + 4K) = \mathrm{K}, \\
&\qquad\qquad \tfrac{4}{3}D = \Delta.
\end{aligned}\right.
$$

und:

$$
(8)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial y^2} = U, \quad \frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial y\,\partial x^2} = W, \\
&\frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial z\,\partial x^2} = Y, \quad \frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial z^2} = V, \\
&\frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial y\,\partial z^2} = X, \quad \frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial z\,\partial y^2} = Z, \\
&\qquad \frac{4}{15\varepsilon a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial x\,\partial y\,\partial z} = T.
\end{aligned}\right.
$$

Dann wird:

$$(9)\quad \frac{16}{15\,\varepsilon^2 a^6}\,\mathfrak{U} = \mathrm{E}\,U + \Phi\,V + \Gamma\,W + \mathrm{H}\,X + \mathrm{I}\,Y + \mathrm{K}\,Z + 6\,\Delta\,T$$

4. *Umformung des Potentiales.* Im Vorhergehenden sich für das Potential $\mathfrak{U}$ des Systems T auf T_1 ein aus sie

Termen zusammengesetzter Ausdruck ergeben. Jeder dieser Terme besteht wieder aus zwei Factoren. Der erste hängt nur ab von den neun Richtungscosinussen α, α', α'', d. h. von der Orientirung des Systems T_1; der zweite nur von x, y, z, d. h. von der Stelle, an welcher der Mittelpunkt O_1 von T_1 sich befindet. Es empfiehlt sich nun sowohl die Orientirung wie die Stellen des Mittelpunktes in anderer Weise zu bestimmen wie bisher.

Um die *Orientirung* des Systems T_1 gegen T festzulegen, verbinden wir mit T_1 ein rechtwinkliges Coordinatensystem $x_1 y_1 z_1$, dessen Axen gegen T_1 ebenso liegen, wie die Axen $x y z$ gegen T. Die Orientirung von T_1 ist dann gegeben durch die Richtungscosinusse der Axen x_1, y_1, z_1 gegen x, y, z. Hierfür gelte das Schema:

$$(10) \qquad \left\{ \begin{array}{cccc} & x_1 & y_1 & z_1 \\ x & \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ y & \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ z & \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{array} \right.$$

Die Richtungen $O_1\,P_1'$ und $O_1\,P_1''$ besitzen gegen die Axen x_1, y_1, z_1 die Cosinusse

$$\begin{array}{cccc} & x_1 & y_1 & z_1 \\ O_1\,P_1' & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ O_1\,P_1'' & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{array}$$

Mit Benutzung dieser Werte ergiebt sich:

$$\alpha_1' = -\frac{\alpha_1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_1, \quad \alpha_2' = -\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_2, \quad \alpha_3' = -\frac{\alpha_3}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_3,$$

$$\alpha_1'' = -\frac{\alpha_1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_1, \quad \alpha_2'' = -\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_2, \quad \alpha_3'' = -\frac{\alpha_3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_3,$$

und

$$A = \tfrac{3}{4}(\alpha_1^2 - \beta_1^2)\alpha_1 - \tfrac{3}{2}\alpha_1\beta_1^2, \qquad B = \tfrac{3}{4}(\alpha_2^2 - \beta_2^2)\alpha_2 - \tfrac{3}{2}\alpha_2\beta_2^2,$$

$$C = \tfrac{3}{4}(\alpha_3^2 - \beta_3^2)\alpha_3 - \tfrac{3}{2}\alpha_3\beta_3^2,$$

$$1) \left\{ \begin{array}{ll} E = \tfrac{3}{4}(\alpha_2^2 - \beta_2^2)\alpha_1 - \tfrac{3}{2}\alpha_2\beta_2\beta_1, & F = \tfrac{3}{4}(\alpha_3^2 - \beta_3^2)\alpha_1 - \tfrac{3}{2}\alpha_3\beta_3\beta_1, \\ G = \tfrac{3}{4}(\alpha_1^2 - \beta_1^2)\alpha_2 - \tfrac{3}{2}\alpha_1\beta_1\beta_2, & H = \tfrac{3}{4}(\alpha_3^2 - \beta_3^2)\alpha_2 - \tfrac{3}{2}\alpha_3\beta_3\beta_2, \\ I = \tfrac{3}{4}(\alpha_1^2 - \beta_1^2)\alpha_3 - \tfrac{3}{2}\alpha_1\beta_1\beta_3, & K = \tfrac{3}{4}(\alpha_2^2 - \beta_2^2)\alpha_3 - \tfrac{3}{2}\alpha_2\beta_2\beta_3, \\ \multicolumn{2}{c}{D = \tfrac{3}{4}(\alpha_1\alpha_2 - \beta_1\beta_2)\alpha_3 - \tfrac{3}{4}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)\beta_3.} \end{array} \right.$$

Die Richtungscosinusse α, β, γ sollen nun in bekannter Weise mit Hülfe dreier Winkel ϑ, φ und f ausgedrückt werden. Zur Erläuterung des geometrischen Zusammenhanges dient Fig. 2.

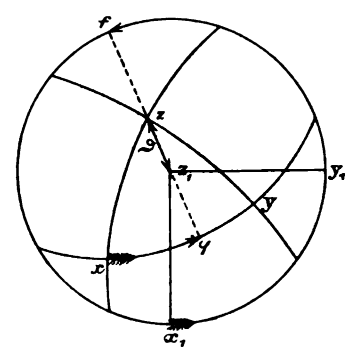


Fig. 2.

Aus derselben ergiebt sich ohne weiteres:

$$\gamma_1 = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad \gamma_2 = \sin\vartheta\sin\varphi, \quad \gamma_3 = \cos\vartheta,$$

$$\alpha_3 = \sin\vartheta\cos f, \quad \beta_3 = \sin\vartheta\sin f$$

und

$$(12)\quad \begin{cases} \alpha_1 = -\cos\varphi\cos f\cos\vartheta - \sin\varphi\sin f, \\ \alpha_2 = -\sin\varphi\cos f\cos\vartheta + \cos\varphi\sin f, \\ \beta_1 = -\cos\varphi\sin f\cos\vartheta + \sin\varphi\cos f, \\ \beta_2 = -\sin\varphi\sin f\cos\vartheta - \cos\varphi\cos f. \end{cases}$$

Mit Benutzung dieser Ausdrücke erhalten wir dann für die Coefficienten A, B, . . . die Gleichungen:

$$\tfrac{4}{3} A = \sin\varphi(\sin^2\varphi - 3\cos^2\varphi\cos^2\vartheta)\sin 3f$$
$$+ \cos\varphi(3\sin^2\varphi - \cos^2\varphi\cos^2\vartheta)\cos\vartheta\cos 3f,$$

$$\tfrac{4}{3} E = \sin\varphi(\cos^2\varphi - \cos^2\vartheta + 3\cos^2\varphi\cos^2\vartheta)\sin 3f$$
$$+ \cos\varphi(\cos^2\varphi - 3\sin^2\varphi + \sin^2\varphi\sin^2\vartheta)\cos\vartheta\cos 3f,$$

$$\tfrac{4}{3} F = -\sin\varphi\sin^2\vartheta\sin 3f - \cos\varphi\sin^2\vartheta\cos\vartheta\cos 3f;$$

$$\begin{aligned}
B = &- \cos\varphi\,(\cos^2\varphi - 3\sin^2\varphi\cos^2\vartheta)\sin 3f \\
&+ \sin\varphi\,(3\cos^2\varphi - \sin^2\varphi\cos^2\vartheta)\cos\vartheta\cos 3f, \\
G = &- \cos\varphi\,(\sin^2\varphi - \cos^2\vartheta + 3\sin^2\varphi\cos^2\vartheta)\sin 3f \\
&+ \sin\varphi\,(1 - 3\cos^2\varphi - \cos^2\varphi\cos^2\vartheta)\cos\vartheta\cos 3f, \\
H = &\quad \cos\varphi\sin^2\vartheta\sin 3f - \sin\varphi\sin^2\vartheta\cos\vartheta\cos 3f;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C = &\sin^3\vartheta\cos 3f, \\
J = &\,2\sin\varphi\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta\sin 3f \\
&+ (\cos^2\varphi\cos^2\vartheta - \sin^2\varphi)\sin\vartheta\cos 3f, \\
K = &- 2\sin\varphi\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta\sin 3f \\
&+ (\sin^2\varphi\cos^2\vartheta - \cos^2\varphi)\sin\vartheta\cos 3f; \\
D = &(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)\sin\vartheta\cos\vartheta\sin 3f \\
&+ \sin\varphi\cos\varphi\,(1 + \cos^2\vartheta)\sin\vartheta\cos 3f.
\end{aligned}$$

Daraus ergiebt sich weiter:

$$\begin{aligned}
\Xi = &\quad \sin\varphi\,\{3\sin^2\vartheta - 4\sin^2\varphi + 12\cos^2\varphi\cos^2\vartheta\}\sin 3f \\
&+ \cos\varphi\,\{3\sin^2\vartheta - 12\sin^2\varphi + 4\cos^2\varphi\cos^2\vartheta\}\cos\vartheta\cos 3f, \\
[illegible] = &- \sin\varphi\,\{3\sin^2\vartheta + \sin^2\varphi - 3\cos^2\varphi\cos^2\vartheta\}\sin 3f \\
&- \cos\varphi\,\{3\sin^2\vartheta + 3\sin^2\varphi - \cos^2\varphi\cos^2\vartheta\}\cos\vartheta\cos 3f, \\
[illegible] = &- \cos\varphi\,\{3\sin^2\vartheta - 4\cos^2\varphi + 12\sin^2\varphi\cos^2\vartheta\}\sin 3f \\
&+ \sin\varphi\,\{3\sin^2\vartheta - 12\cos^2\varphi + 4\sin^2\varphi\cos^2\vartheta\}\cos\vartheta\cos 3f, \\
[illegible] = &\quad \cos\varphi\,\{3\sin^2\vartheta + \cos^2\varphi - 3\sin^2\varphi\cos^2\vartheta\}\sin 3f \\
&- \sin\varphi\,\{3\sin^2\vartheta + 3\cos^2\varphi - \sin^2\varphi\cos^2\vartheta\}\cos\vartheta\cos 3f, \\
[illegible] = &\quad 6\sin\varphi\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta\sin 3f \\
&+ (3\cos^2\varphi\cos^2\vartheta - 3\sin^2\varphi - \sin^2\vartheta)\sin\vartheta\cos 3f, \\
[illegible] = &- 6\sin\varphi\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta\sin 3f \\
&+ (3\sin^2\varphi\cos^2\vartheta - 3\cos^2\varphi - \sin^2\vartheta)\sin\vartheta\cos 3f, \\
\Delta = &\quad (\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)\sin\vartheta\cos\vartheta\sin 3f \\
&+ \sin\varphi\cos\varphi\,(1 + \cos^2\vartheta)\sin\vartheta\cos 3f.
\end{aligned}$$

Damit ist die eine Reihe der Factoren, welche sich früher Functionen der Richtungscosinusse α, α', α'' darstellten, ch die voneinander unabhängigen Winkel ϑ, f und φ

ausgedrückt, denen eine unmittelbar anschauliche Bedeutung zukommt.

5. Wir wenden uns nun zu der Berechnung und Umformung der anderen von x, y, z abhängenden Factorenreihe.

Es ist zunächst:

$$\frac{4}{15\,\varepsilon\,a^3}\,u = \frac{x^3 - 3\,x\,y^2}{r^7}.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{4}{15\,\varepsilon\,a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial x^3} = \frac{6}{r^7} - 7.9\,\frac{3\,x^2 - y^2}{r^9} + 6.7.9\,\frac{2\,x^4 - 3\,x^2 y^2}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\cdot\frac{x^6 - 3\,x^4\,y^2}{r^{13}},$$

$$U = -\frac{6}{r^7} + 7\cdot 3\,\frac{x^2 + 5\,y^2}{r^9} + 7\cdot 9\,\frac{x^4 - 12\,x^2\,y^2 - 3\,y^4}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\cdot\frac{x^4\,y^2 - 3\,x^2\,y^4}{r^{13}},$$

$$V = 7\cdot 3\cdot 8\,\frac{x^2 - y^2}{r^9} - 7\cdot 9\,\frac{2\,x^4 + 3\,x^2\,y^2 - 3\,y^4}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\cdot\frac{(x^4 - 3\,x^2\,y^2)\,z^2}{r^{13}};$$

$$\frac{4}{15\,\varepsilon\,a^3}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial y^3} = 7\cdot 36\,\frac{x\,y}{r^9} + 3\cdot 7\cdot 9\,\frac{x^3\,y - 9\,x\,y^3}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{x^3\,y^3 - 3\,x\,y^5}{r^{13}},$$

$$W = 7\cdot 12\,\frac{x\,y}{r^9} + 7\cdot 9\,\frac{x^3\,y - 9\,x\,y^3}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{x^5\,y - 3\,x^3\,y^3}{r^{13}}$$

$$X = -7\cdot 48\,\frac{x\,y}{r^9} + 7\cdot 9\,\frac{7\,x^3\,y + 3\,x\,y^3}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{(x^3\,y - 3\,x\,y^3)\,z}{r^{13}}$$

$$\frac{4}{15\,\varepsilon\,a^3}\cdot\frac{\partial^3 u}{\partial z^3} = 3\cdot 7\cdot 9\cdot\frac{(x^3 - 3\,x\,y^2)\,z}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{(x^3 - 3\,x\,y^2)\,z}{r^{13}}$$

$$Y = -7\cdot 6\,\frac{x\,z}{r^9} + 7\cdot 9\,\frac{(7\,x^3 - 9\,x\,y^2)\,z}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{(x^5 - 3\,x^3\,y^2)}{r^{13}}$$

$$Z = 7\cdot 6\,\frac{x\,z}{r^9} + 7\cdot 9\,\frac{(x^3 - 15\,x\,y^2)\,z}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{(x^3\,y^2 - 3\,x\,y^4)}{r^{13}}$$

$$T = 7\cdot 6\,\frac{y\,z}{r^9} - 3\cdot 7\cdot 9\,\frac{(x^2\,y + y^3)\,z}{r^{11}} - 7\cdot 9\cdot 11\,\frac{(x^4\,y - 3\,x^2\,y^3)}{r^{13}}$$

Wir führen nun an Stelle der rechtwinkligen Coordinaten arcoordinaten ein durch die Gleichungen:

$$x = r \sin t \cos v, \quad y = r \sin t \sin v, \quad z = r \cos t.$$

n wird:

$$\left\{\begin{aligned}
U . r^7 &= -6 + 3 . 7 (1 + 4 \sin^2 v) \sin^2 t \\
&\quad + 7 . 9 (\cos^4 v - 12 \cos^2 v \sin^2 v - 3 \sin^4 v) \sin^4 \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \sin^2 v \cos v \cos 3 v \sin^6 t, \\
V . r^7 &= \quad 3 . 7 . 8 (\cos^2 v - \sin^2 v) \sin^2 t \\
&\quad - 7 . 9 (2 \cos^4 v + 3 \cos^2 v \sin^2 v - 3 \sin^4 v) \sin^4 \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \cos v \cos 3 v \sin^4 t \cos^2 t, \\
W . r^7 &= \quad 7 . 12 \cos v \sin v \sin^2 t \\
&\quad + 7 . 9 \cos v \sin v (\cos^2 v - 9 \sin^2 v) \sin^4 t \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \sin v \cos^2 v \cos 3 v \sin^6 t, \\
X . r^7 &= -7 . 48 \cos v \sin v \sin^2 t \\
&\quad + 7 . 9 \cos v \sin v (3 + 4 \cos^2 v) \sin^4 t \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \sin v \cos 3 v \sin^4 t \cos^2 t, \\
Y . r^7 &= -6 . 7 \cos v \sin t \cos t \\
&\quad + 7 . 9 \cos v (7 \cos^2 v - 9 \sin^2 v) \sin^3 t \cos t \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \cos^2 v \cos 3 v \sin^5 t \cos t, \\
Z . r^7 &= \quad 6 . 7 \cos v \sin t \cos t \\
&\quad + 7 . 9 \cos v (\cos^2 v - 15 \sin^2 v) \sin^3 t \cos t \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \sin^2 v \cos 3 v \sin^5 t \cos t, \\
T . r^7 &= \quad 6 . 7 \sin v \sin t \cos t \\
&\quad - 3 . 7 . 9 \sin v \sin^3 t \cos t \\
&\quad - 7 . 9 . 11 \sin v \cos v \cos 3 v \sin^5 t \cos t.
\end{aligned}\right.$$

Setzen wir nun in den Ausdruck (9)

$$\frac{16}{5 s^2 a^6} \mathfrak{U} = \mathsf{E}\, U + \Phi\, V + \Gamma\, W + \mathsf{H}\, X + \mathsf{I}\, Y + \mathsf{K}\, Z + 6 \Delta\, T,$$

ch welchen das Potential des Polsystems T auf T_1 bestimmt l, für die Factoren der einzelnen Terme die durch die ichungen (13) und (15) bestimmten Werte, so erscheint *das*

Potential als eine Function des Abstandes r zwischen den Mittelpunkten der Systeme und der fünf Winkel ϑ, φ, f, t und v.

6. Wir gehen nun über zu der *Frage, unter welchen Verhältnissen die beiden Polsysteme T und T_1 gegeneinander im Gleichgewicht sich befinden,* führen aber dabei von vornherein eine beschränkende Voraussetzung ein. Wir nehmen an, *die Entfernung der Mittelpunkte $O\,O_1$ der beiden Polsysteme sei eine unveränderliche.* Die ganze Beweglichkeit von T_1 beschränkt sich dann auf die Drehung des Radiusvectors $O\,O_1$ um O, und auf die Drehung des Systems T_1 um seinen Mittelpunkt O_1. Wir erhalten somit die Bedingungen für das Gleichgewicht von T_1, wenn wir die partiellen Differentialquotienten des Potentiales $\mathfrak{U}$ nach den Variabeln t, v, ϑ, φ und f gleich Null setzen.

Wir beschränken uns zunächst auf die Betrachung der beiden Gleichungen, welche durch Differentiation nach t und ϑ erhalten werden:

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathsf{E}\frac{\partial U}{\partial t}+\Phi\frac{\partial V}{\partial t}+\Gamma\frac{\partial W}{\partial t}+\mathsf{H}\frac{\partial X}{\partial t}\\ &\qquad+\mathsf{I}\frac{\partial Y}{\partial t}+\mathsf{K}\frac{\partial Z}{\partial t}+6\Delta\frac{\partial T}{\partial t}=0\\ &\text{und}\\ &U\frac{\partial \mathsf{E}}{\partial \vartheta}+V\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}+W\frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}+X\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial \vartheta}\\ &\qquad+Y\frac{\partial \mathsf{I}}{\partial \vartheta}+Z\frac{\partial \mathsf{K}}{\partial \vartheta}+6\,T\frac{\partial \Delta}{\partial \vartheta}=0. \end{aligned}\right.$$

Nun ist sowohl für $t=0$ als für $t=\pi/2$:

$$Y=Z=T=0.$$

Ferner ist für $\vartheta=0$:

$$\mathsf{I}=\mathsf{K}=\Delta=0.$$

Für diese Werte der Veränderlichen fallen also in beiden Gleichungen die drei letzten Glieder weg. Es ist aber weiter sowohl für $t=0$ als für $t=(\pi/2)$:

$$\frac{\partial U}{\partial t}=\frac{\partial V}{\partial t}=\frac{\partial W}{\partial t}=\frac{\partial X}{\partial t}=0;$$

und für $\vartheta=0$:

$$\frac{\partial \mathsf{E}}{\partial \vartheta}=\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}=\frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta}=\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial \vartheta}=0.$$

Somit sind für die angegebenen Werte der Veränderlichen
ıd ϑ auch die vier ersten Glieder der Gleichungen Null,
diese werden somit befriedigt durch die beiden Werte-
re der Winkel t und ϑ:

$$t = 0, \quad \vartheta = 0. \tag{a}$$

$$t = \frac{\pi}{2}, \quad \vartheta = 0. \tag{b}$$

Wenn also das Polsystem T_1 in unveränderlicher Ent-
ung von T gehalten wird, so erleidet es eine Verschiebung,
:h welche sein Mittelpunkt entweder auf die Normale von
der in die Ebene von T geführt wird. Ausserdem aber
idet das System T_1 eine Drehung um seinen Mittelpunkt,
:he seine Normale der Normale von T parallel stellt.

7. Wir verfolgen zuerst den *Fall, in dem t und ϑ gleich*
sind. Die Functionen V, W, . . . sind dann sämtlich Null,
es bleibt nur:

$$U = -\frac{6}{r^7}.$$

ererseits wird für $\vartheta = 0$:

$$\mathsf{E} = 4 \cos 3 (\varphi - f).$$

Es ist zweckmässiger, an Stelle dieser Differenz den
kel ψ einzuführen, *welchen die Richtung $O_1 P_1$ mit $O P$ ein-
sst.* Es ist dann:

$$\psi = \pi + (\varphi - f).$$

Somit:

$$\mathsf{E} = -4 \cos 3 \psi,$$

das Potential:

$$\mathfrak{U} = \frac{15 s^2 a^6}{16} \cdot 24 \frac{\cos 3 \psi}{r^7}.$$

Das Drehungsmoment um die mit der z-Axe zusammen-
ıde Normale wird:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = \frac{15 s^2 a^6}{16} \cdot 72 \frac{\sin 3 \psi}{r^7}.$$

Das System T_1 ist hiernach im Gleichgewicht, wenn ψ
der gleich Null oder gleich 60°. Im *ersten* Falle sind die
steme gleich gerichtet und wir haben *labiles* Gleichgewicht;
weiten Falle sind die Systeme entgegengesetzt gerichtet

und wir haben *stabiles* Gleichgewicht. Zugleich üben die beiden Systeme im *ersten* Falle in der Richtung $O\,O_1$ eine *Abstossung*, im *zweiten* Falle eine Anziehung aufeinander aus.

8. Wir gehen über zu dem *zweiten Fall, in welchem* $t=(\pi/2)$ *und* $\vartheta=0$.

Wir haben zunächst:

$$Y=Z=T=0 \quad \text{und} \quad \mathsf{I}=\mathsf{K}=\Delta=0.$$

Ferner wird:

$$\mathsf{E}=4\cos 3(\varphi-f),\quad \Phi=\cos 3(\varphi-f),$$
$$\Gamma=4\sin 3(f-\varphi),\quad \mathsf{H}=\sin 3(f-\varphi).$$

Führen wir an Stelle von $\varphi-f$ wieder den *Winkel* ψ *zwischen den Hauptaxen* $O\,P$ *und* $O_1\,P_1$ ein, so wird entsprechend Gleichung (18):

$$(21)\quad \begin{cases} \mathsf{E}=-4\cos 3\psi, & \Phi=-\cos 3\psi, \\ \Gamma=4\sin 3\psi, & \mathsf{H}=\sin 3\psi. \end{cases}$$

Es wird ferner für $t=(\pi/2)$:

$$(22)\quad \begin{cases} U.r^7=-6+3.7(1+4\sin^2 v) \\ \qquad +7.9(\cos^4 v-12\cos^2 v\sin^2 v-3\sin^4 v) \\ \qquad -7.9.11(\sin^2 v\cos v\cos 3v), \\ V.r^7=3.7.8(\cos^2 v-\sin^2 v) \\ \qquad -7.9(2\cos^4 v+3\cos^2 v\sin^2 v-3\sin^4 v), \\ W.r^7=7.12\cos v\sin v+7.9\cos v\sin v(\cos^2 v-9\sin^2 v) \\ \qquad -7.9.11\sin v\cos^2 v\cos 3v, \\ X.r^7=-7.48\cos v\sin v+7.9\cos v\sin v(3+4\cos^2 v). \end{cases}$$

Das von T auf T_1 ausgeübte Potential ist gegeben durch:

$$\frac{16}{15\,\varepsilon^2 a^6}\,\mathfrak{U}=\mathsf{E}\,U+\Phi\,V+\Gamma\,W+\mathsf{H}\,X.$$

Setzen wir hier für E, Φ, Γ und H die durch (21) gegebenen Werte, so wird:

$$(23)\quad \frac{16}{15\,\varepsilon^2 a^6}\,\mathfrak{U}=-\cos 3\psi(4\,U+V)+\sin 3\psi(4\,W+X).$$

Hier ist:

$$(23')\quad \begin{cases} (4\,U+V)\,r^7=354-7.9.11\sin^2 v\{1+8\cos^2 v(\cos^2 v-\sin^2 v)\} \\ \qquad =354-7.9.11\sin^2 3v, \\ (4\,W+X)\,r^7=-7.9.11\sin 3v\cos 3v. \end{cases}$$

Das Potential $\mathfrak{U}$ ist nur noch abhängig von r, ψ und v; bei unveränderlicher Entfernung r beschränkt sich die Beweglichkeit des Polsystems T_1 auf eine Drehung des Radiusvectors $O O_1$ in der $x y$-Ebene, und auf eine Drehung von T_1 selber um seine Normale. Die Gleichgewichtsbedingungen sind:

$$\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = 0,$$

oder:

$$(24) \quad \begin{cases} -\cos 3\psi \dfrac{\partial(4U+V)}{\partial v} + \sin 3\psi \dfrac{\partial(4W+X)}{\partial v} = 0, \\ \text{und} \\ \sin 3\psi (4U+V) + \cos 3\psi (4W+X) = 0. \end{cases}$$

Setzen wir hier:

$$\psi = 0 \quad \text{oder} \quad \psi = \pi,$$

so reduciren sich die Bedingungen auf:

$$(24') \qquad \frac{\partial(4U+V)}{\partial v} = 0 \quad \text{und} \quad 4W + X = 0.$$

Diese Gleichungen aber werden befriedigt durch $v = 0$ und durch $v = (\pi/2)$. In der Ebene x, y, erhalten wir somit *vier Gleichgewichtslagen* der beiden Polsysteme, welche bestimmt sind durch die folgenden Wertepaare der Winkel v und ψ:

$$25\text{a}) \qquad v = 0, \quad \psi = 0,$$

$$25\text{b}) \qquad v = 0, \quad \psi = \pi,$$

$$26\text{a}) \qquad v = \frac{\pi}{2}, \quad \psi = 0,$$

$$26\text{b}) \qquad v = \frac{\pi}{2}, \quad \psi = \pi.$$

Wenn der Mittelpunkt O_1 des Systems T_1 in der $x y$-Ebene liegt, und seine Normale der z-Axe parallel gestellt ist, so wird sich der Radiusvector $O O_1$ weiter so drehen, dass O_1 entweder in die x-Axe oder in die y-Axe zu liegen kommt. Ausserdem wird sich T_1 um seine Normale so drehen, dass es mit T entweder gleich gerichtet, oder ihm entgegengesetzt gerichtet ist.

9. Wir betrachten zuerst den *Fall, dass* $v = 0$ *ist.* Zugleich ist, entsprechend den schon früher gefundenen Bedingungen $t = (\pi/2)$ und $\vartheta = 0$.

Die Gleichungen (23′) geben für $v = 0$:

$$4U + V = \frac{354}{r^7}$$

und

$$4W + X = 0.$$

Somit ergiebt sich nach Gleichung (23) für das Potential:

$$\frac{16}{15\,\varepsilon^2 a^6}\,\mathfrak{U} = -\,354\,\frac{\cos 3\psi}{r^7}. \tag{27}$$

Das von T auf T_1 ausgeübte Drehungsmoment wird:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\,.\,3\,.\,354\,\frac{\sin 3\psi}{r^7}. \tag{28}$$

Gleichgewicht ist in der That vorhanden entweder wenn $\psi = 0$ oder wenn $\psi = \pi$, d. h. wenn sich die beiden Polsysteme in der *ersten* oder in der *zweiten Hauptstellung* befinden. In der *ersten* Hauptstellung ist das Gleichgewicht *stabil*, in der *zweiten labil.* Die Polsysteme üben in der Richtung der Centrallinie eine Kraft aufeinander aus, welche gegeben ist durch:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\,.\,7\,.\,354\,.\,\frac{\cos 3\psi}{r^8}. \tag{28′}$$

Die Kraft ist *anziehend* für $\psi = 0$, d. h. für die *erste* Hauptstellung, abstossend für $\psi = \pi$, d. h. für die *zweite* Hauptstellung.

10. Wir wenden uns nun zu dem *Falle, dass O_1 auf der y-Axe liegt*, dass also $v = (\pi/2)$ ist. Die Gleichungen (23′) geben:

$$4U + V = -\frac{339}{r^7},$$

$$4W + X = 0.$$

Daher wird Gleichung (23):

$$\frac{16}{15\,\varepsilon^2 a^6}\,\mathfrak{U} = 339\,\frac{\cos 3\psi}{r^7}. \tag{29}$$

Das von T auf T_1 um die Normale z_1 ausgeübte Drehungsmoment wird:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\,.\,3\,.\,339\,\frac{\sin 3\psi}{r^7}. \tag{30}$$

Gleichgewicht ist vorhanden für $\psi = 0$ und für $\psi = \pi$, d. h. für die *erste* und für die *zweite Nebenstellung.* Die *erste* entspricht *labilem*, die zweite *stabilem Gleichgewicht.*

Die in der Richtung der Centrallinie zwischen den Pol-
stemen wirkende Kraft ist:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 7.339\,\frac{\cos 3\,\psi}{r^8}. \qquad ')$$

Die Kraft ist *abstossend* für $\psi = 0$ für *labiles*, *anziehend* $\psi = \pi$ für *stabiles* Gleichgewicht.

11. Nachdem wir so die Gleichgewichtsverhältnisse eines zelnen Molecülpaares studirt haben, wird der nächste Schritt der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse eines ebenen lecülgitters bestehen. Dazu aber ist es notwendig, die *ehungsmomente* zu kennen, *welche von dem System T auf ein iebig in der xy-Ebene liegendes System T_1 ausgeübt werden.* eichung (23) giebt:

$$\text{l)} \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial v} &= \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\left\{\frac{\partial(4\,U+V)}{\partial v}\cos 3\,\psi \right. \\ &\qquad \left. - \frac{\partial(4\,W+X)}{\partial v}\sin 3\,\psi\right\}, \\ -\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} &= -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\cdot 3\{(4\,U+V)\sin 3\,\psi \\ &\qquad + (4\,W+X)\cos 3\,\psi\}. \end{aligned} \right.$$

Sind die Systeme T und T_1 gleich gerichtet, ist also $\psi = 0$, wird:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial v} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\cdot\frac{\partial(4\,U+V)}{\partial v},$$

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\cdot 3\,(4\,W+X),$$

er mit Rücksicht auf die Werte der Gleichungen (23′)

$$\text{)} \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial v} &= -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\cdot\frac{7.9.11}{r^7}\cdot 6\sin 3\,v\cos 3\,v, \\ -\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} &= \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16}\cdot\frac{7.9.11}{r^7}\cdot 3\sin 3\,v\cos 3\,v. \end{aligned} \right.$$

Beide Ausdrücke besitzen eine *doppelte Symmetrie*; sie chseln ihr Zeichen einmal, wenn wir v vertauschen mit $-v$, l ebenso, wenn wir v vertauschen mit $\pi - v$.

Im ersten Falle erhalten wir zwei Systeme T_1', deren ttelpunkte symmetrisch liegen gegen die x-Axe. Die Drehungsmente, welche sie von T erleiden, sind einander entgegenetzt gleich. Durch v und $\pi - v$ dagegen werden zwei steme T_1 bestimmt, deren Mittelpunkte symmetrisch liegen

zu der Axe y. Auch bei ihnen sind die von T ausgeübten Drehungsmomente entgegengesetzt gleich. Kehren wir diese beiden Sätze um, so gelangen wir zu dem folgenden wichtigen Resultate:

Zwei Polsysteme, T_1 und T_1', liegen mit T in derselben Ebene und seien mit T gleich gerichtet; dann heben sich die von T_1 und T_1' auf T ausgeübten Drehungsmomente wechselseitig auf, wenn die Mittelpunkte O_1 und O_1' von T_1 und T_1' symmetrisch liegen entweder zu einer Hauptaxe, oder zu einer Nebenaxe von T.

12. *Gleichgewicht eines ebenen Molecülgitters.* Mit Hülfe der vorbereitenden Bemerkungen des vorhergehenden Abschnittes betrachten wir nun im Folgenden die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems von Molecülen, welches in der xy-Ebene ausgebreitet ist. Jedes Molecül bilde den Mittelpunkt eines trigonalen Polsystems, welches mit ihm fest verbunden, also nur gleichzeitig mit dem Molecül verschiebbar und drehbar sei. Die Axen des Polsystems werden wir dann als *Axen des Molecüles selbst,* Hauptaxen und Nebenaxen bezeichnen. Ausser den elektrischen Wechselwirkungen können zwischen den einzelnen Molecülen noch moleculare Anziehungen vorhanden sein, notwendig ist ihre Annahme nicht, weil zwei trigonale Polsysteme, die bei constant gehaltener Entfernung in stabiler Gleichgewichtslage sich befinden, jederzeit eine der achten Potenz der Entfernung umgekehrt proportionale Anziehung aufeinander ausüben. Dagegen ist die *Annahme einer besonderen molecularen Wirkung* nicht zu umgehen, welche verhindert. dass sich die Molecüle über eine gewisse kleinste Distanz r_0 ihrer Mittelpunkte hinaus einander nähern. Wenn wir also mit dieser *Moleculardistanz* r_0 um den Mittelpunkt eines Molecüles eine Kugel beschreiben, so müssen die Mittelpunkte der benachbarten Molecüle auf der Oberfläche dieser Kugel liegen.

Eine Anordnung der Molecüle zu einem ebenen Gitter, bei dem zunächst alle benachbarten Molecüle in stabilem Gleichgewicht gegeneinander stehen, erhalten wir in folgender Weise. Von dem Mittelpunkt O des Coordinatensystems aus tragen wir (Fig. 3) auf der x-Axe die Strecken

$$O a_1 = a_1 b_1 = b_1 d_1 = \dots$$
$$= O a_4 = a_4 b_4 = b_4 d_4 = \dots = r_0 \text{ ab};$$

lurch die Punkte O, a_1, b_1, d_1, a_4, b_4, d_4 .... ziehen wir ;wei Scharen von Parallellinien, welche mit der x-Axe Winkel 'on je 60° einschliessen. Die Schnittpunkte dieser Parallelen 'erteilen sich auf die Ecken und Seiten von regulären Sechs- cken, welche den Mittelpunkt O des Coordinatensystems con- entrisch umgeben; sie bilden ein Netz von gleichseitigen)reiecken, welches die xy-Ebene bedeckt. In diese Schnitt-

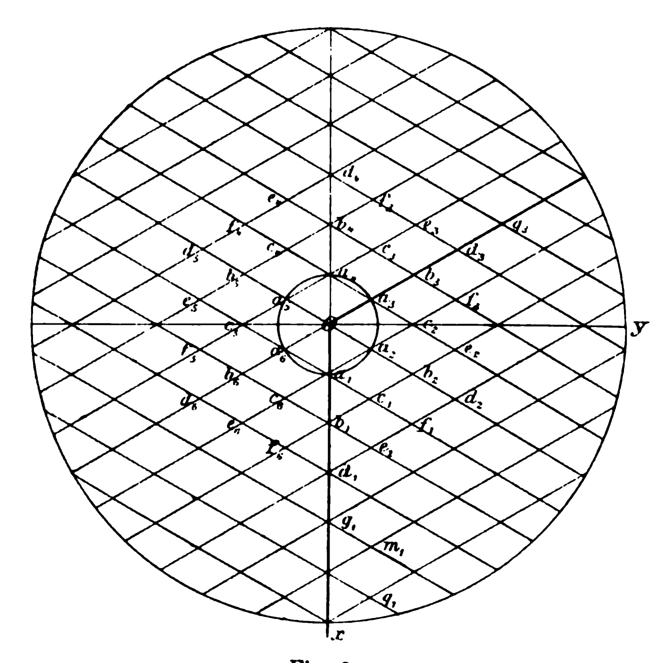


Fig. 3.

unkte, die *Gitterpunkte,* legen wir die Mittelpunkte der Mole- üle; die mit ihnen verbundenen Polsysteme orientiren wir o, dass je eine Hauptaxe mit der x-Axe, eine Nebenaxe mit er y-Axe parallel ist.

Das so erhaltene Molecülgitter ist symmetrisch sowohl ı Bezug auf die x-Axe, wie in Bezug auf die y-Axe. Daraus ›lgt, dass alle von den einzelnen Molecülen des Gitters auf as in O befindliche Molecül ausgeübten Drehungsmomente ich wechselseitig zerstören. Das Molecül O befindet sich iernach im Gleichgewicht und zwar in stabilem Gleichgewicht,

da es gegen alle Nachbarmolecüle in der ersten Hauptstellung steht.

Ist das Molecülgitter *unendlich ausgedehnt*, so können wir den Mittelpunkt jedes beliebigen Molecüles zum Anfangspunkt des Coordinatensystems machen, und es ergiebt sich, dass *sämtliche Molecüle des Gitters in stabilem Gleichgewicht* sich befinden.

13. Wir gehen über zu der Betrachtung *begrenzter Molecülgitter*. Es liegt nahe, die Begrenzung nach allen Seiten in symmetrischer Weise herzustellen, indem man den Punkt O zum Mittelpunkt eines regulären Sechsecks macht, dessen einer Durchmesser entweder mit der x-Axe oder mit der y-Axe zusammenfällt. In beiden Fällen sind sowohl die Hauptaxen wie die Nebenaxen des Molecüles T Symmetrielinien des Molecülgitters; es ergiebt sich also nach dem Satze von Paragraph 11, dass alle Molecüle, die auf einer Hauptaxe oder auf einer Nebenaxe des centralen Molecüles T liegen, in stabilem Gleichgewicht sich befinden. Insbesondere gilt das von den Molecülen, welche die Ecken und die Seitenmitten des begrenzenden Sechsecks einnehmen. Andere Molecüle dagegen, für deren Hauptaxen und Nebenaxen das Gitter keine symmetrische Anordnung aufweist, erleiden gewisse Drehungsmomente. Für Molecüle im Innern des Gitters sind diese Momente verschwindend klein, für Molecüle am Rande des Gitters, insbesondere in der Nähe der Ecken, erhalten sie einen merklichen, wenn auch immer noch kleinen Betrag. Diese besonderen Verhältnisse am Rande eines Molecülgitters mögen durch das Folgende noch etwas weiter erläutert werden.

14. Um von den *Störungen an der Grenze* eines ebenen Molecülgitters eine gewisse Anschauung zu bekommen, scheint es zweckmässig, *das Gitter in einseitiger Weise zu begrenzen*, etwa durch die Linien Ox und Od_3; wir erhalten so ein Gitter, welches den Raum zwischen den Schenkeln eines Winkels von 120^0 erfüllt.

Das in der Ecke O liegende Molecül ist in stabilem Gleichgewicht, denn das Gitter ist symmetrisch in Bezug auf seine mit Oa_2 zusammenfallende Hauptaxe.

Betrachten wir nun *das der Ecke zunächst liegende Molecül* in a_1. Die Linie $a_1 f_1$ ist Symmetrielinie für die innerhalb

des Winkels $x a_1 f_2$ liegenden Molecüle, in Bezug auf alle diese ist somit a_1 im Gleichgewicht. Es liegt ferner das Molecül O zu a_1 in der ersten Hauptstellung, a_3 zu a_1 in der ersten Nebenstellung; es wird also a_1 auch in Bezug auf die von O und von a_3 herrührenden Wirkungen im Gleichgewicht sein. Das gilt aber nicht mehr von den Molecülen b_3, d_3 und den auf der Linie $b_3 d_3$ noch weiter folgenden; die von diesen Molecülen ausgehende Wirkung ist aber eine doppelte. *Einmal* existiren, entsprechend einer Veränderlichkeit des Winkels v, Momente, welche die Radienvectoren $b_3 a_1$, $d_3 a_1$ . . . gegen eine Axe der Molecüle b_3, d_3 . . . hinzudrehen suchen. Man kann sich diese Momente durch translatorische Kräfte erzeugt denken, die in dem Mittelpunkt des Molecüles a_1 eingreifen. Nun sind aber die Molecüle b_3, d_3 . . . nicht die einzigen, von denen translatorische Kräfte auf a_1 ausgeübt werden. Solche Kräfte rühren auch her von den übrigen Molecülen des Gitters. Es erscheint also nicht zweckmässig, die von b_3, d_3 . . . herrührenden translatorischen Kräfte gesondert zu behandeln, und wir stellen daher die Betrachtung dieser Wirkungen fürs erste zurück.

Die *zweite Wirkung*, welche von den Molecülen b_3, d_3 . . . ausgeht, besteht in Drehungsmomenten um die Normale von a_1. Da wir alle Molecüle des Gitters als drehbar um ihren Mittelpunkt betrachten, so wird dadurch wirklich eine Drehung des Molecüles a_1 hervorgebracht werden; zugleich aber werden andere Drehungsmomente wachgerufen, welche von den Molecülen herrühren, gegen welche a_1 zuerst in stabilem Gleichgewicht sich befand. Bei einer bestimmten Ablenkung ψ aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage werden die einander entgegengesetzten Momente sich das Gleichgewicht halten, und es wird eben unsere Aufgabe sein, diese Ablenkung ψ zu bestimmen.

Dabei machen wir Gebrauch von einer vereinfachenden Voraussetzung. Das ganze Problem scheint sich dadurch ausserordentlich zu verwickeln, dass die Drehung von a_1 rückwärts wieder Drehungen der Nachbarmolecüle um ihre Normalen erzeugt. Wir setzen voraus, dass diese Ablenkungen so klein sind, dass wir ihren Einfluss auf die Potentiale und die Drehungsmomente vernachlässigen können. Wir werden

also die Potentiale und die Drehungsmomente so berechnen, als ob die Molecüle des Gitters, mit Ausnahme von a_1, in der ursprünglichen Stellung verblieben, bei der eine Hauptaxe der x-Axe parallel ist; nur das Molecül a_1 sei gegen diese Stellung um den Winkel ψ verdreht.

Für die Zulässigkeit der Voraussetzung lässt sich folgendes geltend machen. Wenn das Molecül O um seine Normale ein wenig gedreht wird, so hat das die Folge, dass der Mittelpunkt von a_1 nicht mehr auf einer Hauptaxe von O liegt, sondern ein wenig seitlich von derselben. Der Winkel v, den der Radiusvector $O a_1$ mit der Hauptaxe von O einschliesst, ist nicht mehr Null, sondern hat einen der Drehung von O entgegengesetzt gleichen Wert. Nun enthalten aber die von v abhängenden Glieder des Potentiales den Factor $\sin^2 v$. Bei sehr kleinem Winkel v stimmt also das Potential des gedrehten Molecüles mit dem für die ursprüngliche Stellung geltenden in der That bis auf Glieder zweiter Ordnung überein.

15. Wir gehen nun über zu der ***numerischen Berechnung der Verdrehungen,*** welche die Randmolecüle erleiden, und zwar zunächst für *das der Ecke zunächst liegende Molecül* a_1.

Die Molecüle b_1, c_1, a_2 und O stehen zu a_1 in der ersten Hauptstellung; ihre Drehungsmomente werden bestimmt durch Gleichung (28) und haben zusammen den Betrag:

$$(b_1,\ c_1,\ a_2,\ O) = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 12.354 \cdot \frac{\sin 3\,\psi}{r_0^7}\,.$$

Nehmen wir noch die Drehungsmomente hinzu, die von den nächsten Molecülen ausgehen, die gleichfalls in der ersten Hauptstellung zu a_1 stehen, so ergiebt sich:

$$\begin{pmatrix} b_1, & c_1, & a_2, & O \\ d_1, & f_1, & c_2 & \end{pmatrix} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 12.354 \cdot \frac{\sin 3\,\psi}{r_0^7}\left(1 + \frac{3}{4 \cdot 2^7}\right).$$

Die Molecüle e_1, b_2, a_3 stehen zu O in der ersten Nebenstellung, das von ihnen herrührende Drehungsmoment ist somit nach Gleichung (30):

$$(e_1,\ b_2,\ a_3) = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 9\,.\,339\,\frac{\sin 3\,\psi}{r_0^7} \cdot \frac{1}{(\sqrt{3})^7}\,.$$

Wir betrachten nun noch die Wirkungen der Molecüle h_1, i_1, d_2, e_2 und b_3, deren Entfernung von a_1 gleich $r_0\sqrt{7}$ ist. Für die Molecüle h_1, d_2 und b_3 ist:

$$\cos v = -\frac{5}{2\sqrt{7}}, \quad \sin v = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{7}}.$$

Somit ergiebt sich mit Hülfe der Gleichungen (31) und (23'):

$$(h_1, d_2, b_3) = +\frac{15\,s^2 a^6}{16} \cdot \frac{27}{16807.\sqrt{7}} \cdot \frac{5144 \cos 3\psi + 2237 \sin 3\psi}{r_0^7}.$$

Für die Molecüle i_1 und e_2 ist:

$$\cos v = -\frac{2}{\sqrt{7}}, \quad \sin v = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}.$$

Somit ergiebt sich für das Drehungsmoment dieser beiden Molecüle:

$$(i_1, e_2) = -\frac{15\,s^2 a^6}{16} \cdot \frac{18}{16807.\sqrt{7}} \cdot \frac{5144 \cos 3\psi - 2237 \sin 3\psi}{r_0^7}$$

Weitere Molecüle lassen wir unberücksichtigt, da ja die Wirkungen mit der Entfernung sehr rasch abnehmen. Setzen wir nun die Summe all der im Vorhergehenden berechneten Drehungsmomente gleich Null, so ergiebt sich eine Gleichung zu der Berechnung der Verdrehung ψ_{a1}, welche das Molecül a_1 erleidet. Das Resultat ist:

$$-4206 \sin 3\psi_{a1} + 1{,}04 \cos 3\psi_{a1} = 0$$

und:

$$\psi_{a1} = 17''.$$

Wir wenden uns zu der Betrachtung des *zweiten Molecüles von der Ecke ab*, b_1. Wir können bei diesem die Rechnung von vornherein wesentlich vereinfachen; wenn wir beachten, dass der von den Linien g_3O, Og_1 und g_1m_1 begrenzte Teil des Gitters symmetrisch liegt gegen eine Nebenaxe von b_1. Die in diesem Teil liegenden Molecüle geben daher kein mit $\cos 3\psi$ proportionales Moment; das erste Molecül, bei welchem ein mit $\cos 3\psi$ proportionales Glied auftritt, ist q_1. Seine Entfernung von b_1 ist $r_0\sqrt{13}$. Ferner ist für das Molecül q_1:

$$\cos v = -\frac{7}{2\sqrt{13}}, \quad \sin v = -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{13}}.$$

Für den mit $\cos 3\psi$ proportionalen Anteil des von g_1 ausgeübten Drehungsmomentes ergiebt sich:

$$(g_1) = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{3}{r_0^7} \cdot \frac{49.81.110.\sqrt{3}}{13^6.\sqrt{13}} \cdot \cos 3\psi.$$

Zur Berechnung von ψ_{b1} erhält man die Gleichung:

$$-4213 \sin 3\psi_{b1} + 0{,}13 \cos 3\psi_{b1} = 0,$$

woraus

$$\psi_{b1} = 2''.$$

Schon das Molecül b_1 erleidet hiernach nur noch eine äussere kleine Drehung; und für die folgenden d_1, $g_1 \cdots$ würde sie als verschwindend zu betrachten sein.

Das in dem Winkel von 120° eingeschlossene Gitter erweist sich hiernach als überaus stabil. Nur in allernächster Nähe der Ecke O stellen sich kleine Verdrehungen der Molecüle im Betrage von einigen Secunden ein; schon bei dem dritten Molecül von der Ecke ab ist die Wirkung unmerklich. Die der Rechnung in hypothetischer Weise zu Grunde gelegte Annahme wird dadurch nachträglich gerechtfertigt.

16. *Druck und Spannung in den Grenzlinien des Molecülgitters.* Wir gehen nun zu der Berechnung der schon in § 14 erwähnten Kräfte über, welche auf die Randmolecüle des Gitters ausgeübt werden.

Was zunächst das in der Ecke liegende Molecül O anbelangt, so ergiebt sich aus den Gleichungen (28') und (30'), dass auf dieses ein Zug in der Richtung Oa_2 ausgeübt wird, der gegeben ist durch:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 7 \cdot \frac{704}{r_0^8}.$$

Die Componenten nach den Coordinatenaxen sind:

$$X_0 = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 7 \cdot \frac{352}{r_0^8}, \qquad Y_0 = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 7 \cdot \frac{610}{r_0^8}.$$

Gehen wir über zu dem Molecül a_1, so geben die zwischen den Linien $a_1 O$, $a_1 b_1$, $O a_2$ und $b_1 e_1$ liegenden Molecüle nach den Symmetrieverhältnissen offenbar nur Veranlassung zu der

ldung einer Y-Componente. Das erste Molecül, welches einen ıg in der Richtung der x-Axe ausübt, ist d_1. Wir erhalten nit für die auf a_1 wirkenden Componenten die Werte:

$$X_{a1} = \frac{15\,\varepsilon^2\,a^6}{16} \cdot 7 \cdot \frac{1,29}{r_0^8}, \qquad Y_{a1} = \frac{15\,\varepsilon^2\,a^6}{16} \cdot 7 \cdot \frac{610}{r_0^8}.$$

: X-Componente, welche einer tangentialen Spannung in · äussersten Molecülreihe entspricht, ist sehr klein. Die Componente, welche einen auf der Grenzlinie des Gitters ·malen, nach dem Innern gerichteten Zug darstellt, unterıeidet sich anscheinend gar nicht von der Componente Y_0, lche auf das an der Ecke liegende Molecül ausgeübt wird. der That würde die Brücksichtigung des nächsten auf a_1 rkenden Molecüles die Zahl 610 nur um 0,03 verkleinern.

Für weiter von der Ecke abliegende Molecüle werden die ngentialen Züge so gut wie Null sein, die normalen Druckäfte Y denselben Betrag bewahren wie bisher.

17. *Bildung räumlicher Molecülgitter.* Die Möglichkeit der ldung stabiler räumlicher Gitter möge im Folgenden durch 'ei Beispiele erläutert werden.

Wir nehmen an, dass *in der xy-Ebene* ein unendliches tter vorhanden sei, welches sich um das centrale Molecül O ch der in § 12 gegebenen Regel ausbreite. Nun trete ı weiteres Molecül T_1 hinzu. Die Frage ist, unter welchen ıdingungen dieses sich im stabilen Gleichgewicht befindet.

Symmetriegründe lassen von vornherein *zwei* Möglichkeiten . Entweder begiebt sich *der Mittelpunkt* des Molecüles T_1 *die z-Axe* in den Abstand r_0 von O; gleichzeitig stellt sich ch die Normale von T_1 in die z-Axe. Oder begiebt sich · *Mittelpunkt* von T_1 *in die Spitze eines Tetraeders*, das wir t der Kante r_0 über einem der gleichseitigen Dreiecke der ·-Ebene errichten. Auch dann wird sich die Normale von der z-Axe parallel stellen.

Nehmen wir zunächst *den ersten Fall, in dem das neue ›lecül T_1 senkrecht über O zu liegen kommt.* Nach Gleichung }) ist das von O herrührende Potential:

$$\frac{15\,\varepsilon^2\,a^6}{16} \cdot 24 \frac{\cos 3\,\psi}{r^7}.$$

Aus den Gleichungen (21) und (15) ergiebt sich für das Potential eines auf der x-Axe liegenden Molecüles mit $v = 0$ und $\vartheta = 0$ der Ausdruck

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \{24 - 2 \,.\, 7 \,.\, 9 \sin^2 t (2 + \sin^2 t)\} \frac{\cos 3\,\psi}{r^7}.$$

Ebenso für das Potential eines in der y-Axe liegenden Molecüls mit $v = \pi / 2$

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \{24 - 7 \,.\, 9 \sin^2 t (4 - 9 \sin^2 t)\} \frac{\cos 3\,\psi}{r^7}.$$

Mit Hülfe dieser Ausdrücke ergiebt sich für das ganze von dem ebenen Gitter der xy-Ebene auf das Molecül T_1 ausgeübte Potential der Wert:

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 10{,}5 \cdot \frac{\cos 3\,\psi}{r_0^7}.$$

Das auf T_1 ausgeübte Drehungsmoment ist:

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 7 \cdot 10{,}5 \frac{\sin 3\,\psi}{r_0^7}.$$

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn $\psi = 0$, d. h. wenn T_1 *gleich gerichtet ist mit den Molecülen des ebenen Gitters*, und zwar ist dieses Gleichgewicht ein *stabiles*.

Im *zweiten* Falle, bei *tetraedrischer Anordnung* des Molecüles T_1, wird das Potential:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 65 \frac{\cos 3\,\psi}{r_0^7}.$$

Das Gleichgewicht ist *stabil* für $\psi = \pi$, d. h. wenn das Polsystem T_1 mit den Systemen des ebenen Gitters entgegengesetzt gerichtet ist. Für diese Gleichgewichtsstellung hat dann das Potential den Wert

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{65}{r_0^7}.$$

Man kann daraus schliessen, dass die Stabilität bei der tetraëdrischen Lage grösser ist als bei der zuerst besprochenen senkrechten Ueberlagerung.

18. Wir haben im Vorhergehenden die Stabilitätsverhältnisse untersucht für den Fall, dass zu einem unendlichen in der xy-Ebene ausgebreiteten Gitter noch ein einziges weiteres Molecül hinzutritt. Wir breiten nun *über dem Gitter der xy-Ebene eine unendliche Schar von Molecülen* aus, sodass

sie alle sowohl gegen die Molecüle der xy-Ebene, wie untereinander in stabilem Gleichgewicht sich befinden. Wir erhalten dann ein zweites ebenes Gitter, dessen Molecüle ebenso angeordnet sind, wie die der xy-Ebene. Beide zusammen bilden *eine aus zwei parallelen Molecülschichten bestehende Doppelplatte.* Für die *wechselseitige Lage der beiden Schichten* ergeben sich aber ebenso *zwei verschiedene Möglichkeiten*, wie für die stabile Lage eines einzelnen Molecüles gegen ein ebenes Gitter. Bei der *einen Lage* sind alle Molecüle der Schichten gleich gerichtet; drei benachbarte Molecüle der unteren Schicht bilden mit drei entsprechenden der oberen ein dreiseitiges Prisma, dessen Kantenlängen alle gleich der Moleculardistanz r_0 sind, dessen dreiseitige Endflächen auf den quadratischen Seitenflächen senkrecht stehen.

Bei der *zweiten Lage* sind die Molecüle der zweiten Schicht denen der ersten entgegengesetzt gerichtet. Je drei Nachbarmolecüle der einen Schicht bilden mit einem zugehörigen Molecül der zweiten Schicht ein reguläres Tetraeder, dessen Kanten gleich der Moleculardistanz r_0 sind. Die beiden betrachteten Anordnungen der Doppelplatte sind stabil; die zweite aber besitzt ein höheres Maass von Stabilität.

19. *Gleichgewicht an den Seiten einer begrenzten Doppelplatte.* Wenn eine Doppelplatte der einen oder anderen Art nach allen Seiten ins Unendliche sich ausdehnt, so sind alle derselben angehörenden Molecüle in stabilem Gleichgewicht; wenn *die Platte* aber *seitlich begrenzt* ist, so gilt das nicht mehr von den *Randmolecülen.* Sie werden von Drehungsmomenten angegriffen werden, welche ihre Normalen gegen die z-Axe, ihre Ebenen gegen die xy-Ebene neigen.

Ueber die *Grössenordnung der zu erwartenden Neigungen* möge ein specielles Beispiel orientiren. Es handle sich um eine Doppelplatte der ersten Art, bei der die Molecüle der beiden Schichten gleich gerichtet sind, und die Molecüle der zweiten Schicht senkrecht über denen der ersten liegen. Die erste Schicht befinde sich in der xy-Ebene und sei dargestellt durch das Gitter von Fig. 3; dieses Gitter ist zugleich die Horizontalprojection der zweiten Schicht, die sich im Abstand r_0 über der ersten befindet. Begrenzt werde die Doppelplatte durch zwei verticale, unter 120^0 gegeneinander geneigte

Ebenen, deren Spuren in der xy-Ebene durch die Linien Ox und Oa_3 gegeben seien.

Unter dieser Voraussetzung soll nun die Gleichgewichtslage des Molecüles T' bestimmt werden, das senkrecht über O an dem oberen Endpunkt der Kante der Doppelplatte gelegen ist.

20. Bei der Lösung der Aufgabe hat man von *zwei allgemeineren Formeln* Anwendung zu machen, die sich auf *die rotatorische Wirkung* beziehen, *welche ein im Mittelpunkt des Coordinatensystems befindliches Molecül T auf ein zweites Molecül T_1 ausübt.*

I. Der Mittelpunkt von T_1 befinde sich in der zx-Ebene, es sei also

$$v = 0.$$

Ferner sei das Molecül T_1 drehbar um die zur y-Axe parallele Axe y_1. Es ist dann:

$$\varphi = 0 \quad \text{und} \quad f = \pi.$$

Somit ergiebt sich für das Potential:

$$\begin{aligned}\frac{16\,r^7}{15\,\varepsilon^2\,a^6}\,\mathfrak{U} = {} & (6 - 3\,.\,7\sin^2 t - 7\,.\,9\sin^4 t)\cos\vartheta\,(3 + \cos^2\vartheta) \\ & + (3\,.\,7\,.\,8\sin^2 t - 2\,.\,7\,.\,9\sin^4 t \\ & - 7\,.\,9\,.\,11\sin^4 t\cos^2 t)\cos\vartheta\,(3 - 4\cos^2\vartheta) \\ & - (6\,.\,7\sin t\cos t - 7\,.\,7\,.\,9\sin^3 t\cos t + 7\,.\,9\,.\,11\sin^5 t\cos t) \\ & \quad \sin\vartheta\,(4\sin^2\vartheta - 3) + (6\,.\,7\sin t\cos t + 7\,.\,9\sin^3 t\cos t) \\ & \quad \sin\vartheta\,(3 + \sin^2\vartheta).\end{aligned}$$

Insbesondere wird für $t = 0$:

$$\frac{16\,r^7}{15\,\varepsilon^2\,a^6}\,\mathfrak{U} = 6\cos\vartheta\,(3 + \cos^2\vartheta),$$

für $t = \pi/2$:

$$\frac{16\,r^7}{15\,\varepsilon^2\,a^6}\,\mathfrak{U} = -\,6\cos\vartheta\,(18 + 41\cos^2\vartheta),$$

für $t = \pi/4$:

$$\frac{16\,r^7}{15\,\varepsilon^2\,a^6}\,\mathfrak{U} = -\,\frac{15}{8}\cos\vartheta\,(87 - 62\cos^2\vartheta) + \frac{63}{8}\sin\vartheta\,(13 + 6\sin^2\vartheta).$$

II. Der Mittelpunkt von T_1 liegt in der zy-Ebene, es sei also $v = \pi/2$. Zugleich sei das Molecül T_1 drehbar um die zu der x-Axe parallele Hauptaxe x_1. Es ist dann:

$$f = \tfrac{3}{2}\pi, \quad \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

Für das Potential ergiebt sich:

$$\frac{16\,r^7}{15\,s^2\,a^6}\mathfrak{U} = (6 - 3.5.7\sin^2 t + 3.7.9\sin^4 t)(4 - 3\sin^2\vartheta)$$
$$+ (3.7.8\sin^2 t - 3.7.9\sin^4 t)(1 + 3\sin^2\vartheta)$$
$$+ 6(6.7\sin t\cos t - 3.7.9\sin^3 t\cos t)\sin\vartheta\cos\vartheta.$$
$$= 24 - 4.7.9\sin^2 t + 7.9.9\sin^4 t$$
$$- 9(2 - 7.13\sin^2 t + 2.7.9\sin^4 t)\sin^2\vartheta$$
$$+ 7.18(2\sin t\cos t - 9\sin^3 t\cos t)\sin\vartheta\cos\vartheta.$$

Der allgemeine Ausdruck findet seine specielle Anwendung auf den Fall, dass $t = \pi/2$, und dass $t = \pi/3$.

Für $t = \pi/2$ wird:

$$\frac{16\,r^7}{15\,s^2\,a^6}\cdot U = 339 - 333\sin^2\vartheta.$$

Für $t = \pi/3$ wird:

$$\frac{16\,r^7}{15\,s^2\,a^6}\,U = \frac{2463}{16} - \frac{333}{8}\sin^2\vartheta - \frac{1197\sqrt{3}}{8}\sin\vartheta\cos\vartheta.$$

21. Mit Hülfe der vorhergehenden Formeln kann man nun *die Drehungsmomente* aufstellen, *welche von den Nachbarmolecülen auf das in der Ecke der begrenzten Doppelplatte liegende Molecül T' ausgeübt werden.* Wir gehen dabei bis zu den Molecülen, welche von T' um die doppelte Moleculardistanz entfernt sind. Aus Symmetriegründen folgt, dass die Normale des Molecüls T' in der Ebene zOa_2 bleibt. Wir rechnen den Winkel ϑ, den die Normale von T' mit der z-Axe bildet, positiv, wenn die Normale bei der Drehung von den wirkenden Molecülen nach aussen hin abgelenkt wird. Unter dieser Voraussetzung ergiebt sich zur Bestimmung von ϑ die Gleichung:

$$1494\sin\vartheta + 14{,}5 = 0,$$

eine Gleichung, die allerdings nur gilt, wenn ϑ ein kleiner Winkel ist. Es ergiebt sich aber aus der Gleichung in der That; in Uebereinstimmung mit dieser Annahme:

$$\vartheta = -33'.$$

Die *Drehung der Normale* erfolgt also nach *einwärts;* die Ebene des mit T' verbundenen Polsystems neigt sich dem Innern der Platte zu. Die Neigung ist zwar erheblich grösser, als die früher untersuchten Verdrehungen der Randmolecüle

um ihre Normalen. Immerhin ist der Betrag ein so kleiner, dass *unser Molecularsystem auch nach dieser Richtung einen sehr bemerkenswerten Grad vvn Stabilität* besitzt.

Wir betrachten noch kurz die *Verhältnisse eines Molecüls, welches an einer Kante der Platte*, aber ausserhalb des Störungsbereiches der Ecke gelegen ist. Berücksichtigt werden noch die Wirkungen von Molecülen in der doppelten Moleculardistanz r_0. Die Ablenkung der Normale erfolgt aus Symmetriegründen in dem zu der Kante senkrecht stehenden Nebenschnitte des Molecüles. Verstehen wir unter ϑ den Winkel der Normale gegen die Richtung der z-Axe und rechnen wir den Winkel positiv bei einer nach aussen gerichteten Ablenkung, so ergiebt sich zu seiner Bestimmung die Gleichung:

$$1231 \sin \vartheta - 4 = 0.$$

Daraus folgt:

$$\vartheta = 11{,}2'.$$

Die Ablenkung ist erheblich kleiner als in der Ecke und hat die entgegengesetzte Richtung.

22. Wir kommen endlich noch zu einer Bemerkung über *Abweichungen vom Newton'schen* Gesetz, welche möglicherweise durch die im Vorhergehenden betrachteten Wirkungen erzeugt werden können.

Denken wir uns den Körper eines Krystalles aufgebaut aus parallel gestellten Molecülen der im Vorhergehenden betrachteten Art. Man bemerkt dann, dass zwei Krystalle aufeinander dann polare Kräfte und Drehungsmomente ausüben müssen von derselben Art, wie sie zwischen zwei einzelnen Molecülen hervortreten. Es würden also bei zwei solchen Krystallen, etwa bei zwei Quarzen, zu der Newton'schen Gravitation noch polare translatorische Wirkungen hinzutreten, umgekehrt proportional der achten Potenz der Entfernung, und Kräftepaare, welche die Molecüle um ihren Mittelpunkt zu drehen suchen. Mit Bezug hierauf mögen die Wirkungen eines im Anfangspunkt des Coordinatensystems festliegenden Molecüles T auf ein drehbares Molecül T_1 für ein paar besondere Fälle noch zusammengestellt werden.

a) Der Mittelpunkt von T_1 liegt auf der x-Axe; die Hauptschnitte $x\,z$ und $x_1\,z_1$ der beiden Molecüle fallen zusammen;

das Molecül T_1 sei drehbar um die zur y-Axe parallele Nebenaxe y_1. Es ist

$$v = 0\,, \quad t = \frac{\pi}{2}\,, \quad f = \pi\,, \quad \varphi = 0.$$

Das Potential ist:

$$\mathfrak{U} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{6}{r^7} \cos\vartheta\,(18 + 41\cos^2\vartheta),$$

das Drehungsmoment:

$$-\frac{\partial\,\mathfrak{U}}{\partial\,\vartheta} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{18}{r^7} \sin\vartheta\,(6 + 41\cos^2\vartheta).$$

Stabiles Gleichgewicht tritt ein für $\vartheta = 0$; zugleich hat man dann zwischen den beiden Molecülen eine Anziehung:

$$-\frac{\partial\,\mathfrak{U}}{\partial\,r} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{2478}{r^8}\,.$$

b) Der Mittelpunkt von T_1 liege wieder auf der x-Axe, $v = 0$, $t = \pi/2$; es sei aber T_1 drehbar um die mit der x-Axe zusammenfallende Hauptaxe x_1; $f = \frac{3}{2}\pi$, $\varphi = \pi/2$. Das Potential wird:

$$\mathfrak{U} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{6}{r^7} (18\sin^2\vartheta - 59),$$

das Drehungsmoment:

$$-\frac{\partial\,\mathfrak{U}}{\partial\,\vartheta} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{216}{r^7} \sin\vartheta\cos\vartheta\,.$$

Gleichgewicht ist vorhanden für $\vartheta = 0$ und für $\vartheta = \pi/2$. Im ersten Falle ist, wie zuvor:

$$-\frac{\partial\,\mathfrak{U}}{\partial\,r} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{2478}{r^8}\,.$$

Im zweiten:

$$-\frac{\partial\,\mathfrak{U}}{\partial\,r} = -\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{1722}{r^8}\,.$$

Die stärkere Anziehung entspricht dem stabilen, die schwächere dem labilen Gleichgewicht.

c) Der Mittelpunkt von T_1 liege auf der y-Axe; $v = \pi/2$, $t = \pi/2$; T_1 sei drehbar um die zu der x-Axe parallele Hauptaxe x_1; es ist dann: $f = \frac{3}{2}\pi$, $\varphi = \frac{1}{2}\pi$. Wir erhalten:

$$\mathfrak{U} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \, \frac{339 - 333\sin^2\vartheta}{r^7}\,,$$

$$-\frac{\partial\,\mathfrak{U}}{\partial\,\vartheta} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{666}{r^7} \sin\vartheta\cos\vartheta\,.$$

Gleichgewicht ist vorhanden für $\vartheta = 0$ und für $\vartheta = \pi/2$. Im ersten Falle ist:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{2346}{r^8},$$

im zweiten:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \frac{42}{r^8}.$$

Wir haben in beiden Fällen Abstossung; der kleineren Abstossung entspricht stabiles Gleichgewicht.

d) Der Mittelpunkt von T_1 liege wieder auf der y-Axe; $v = \pi/2$, $t = \pi/2$; T_1 sei drehbar um die mit der y-Axe zusammenfallende Axe y_1; $f = \pi$, $\varphi = 0$. Es wird:

$$\mathfrak{U} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{3}{r^7} \cos\vartheta\,(111 + 2\cos^2\vartheta),$$

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \vartheta} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{3}{r^7} \sin\vartheta\,(111 + 6\cos^2\vartheta).$$

Gleichgewicht ist vorhanden für $\vartheta = 0$; zugleich ist:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{2373}{r^8}.$$

Das Gleichgewicht ist für $\vartheta = 0$ labil, für $\vartheta = \pi$ stabil.

e) Der Mittelpunkt von T_1 liegt auf der z-Axe; T_1 sei drehbar um die zu y parallele Nebenaxe y_1. In diesem Falle ist:

$$\mathfrak{U} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{6}{r^7} \cos\vartheta\,(3 + \cos^2\vartheta),$$

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \vartheta} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{18}{r^7} \sin\vartheta\,(1 + \cos^2\vartheta).$$

Gleichgewicht ist vorhanden für $\vartheta = 0$. In diesem Falle ist:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \frac{168}{r^8}.$$

Der Abstossung entspricht labiles Gleichgewicht; das Gleichgewicht ist stabil für $\vartheta = \pi$, an Stelle der Abstossung tritt dann Anziehung.

f) Der Mittelpunkt von T_1 liegt in der z-Axe; T_1 ist drehbar um die zur x-Axe parallele Hauptaxe x_1; $t = 0$, $f = 3\pi/2$, $\varphi = \pi/2$. Es ergiebt sich:

$$\mathfrak{U} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{6}{r^7} (4 - 3\sin^2\vartheta),$$

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \vartheta} = \frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot \frac{36}{r^7} \sin\vartheta \cos\vartheta.$$

Gleichgewicht ist vorhanden für $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi/2$.
n ersten Falle ist wie zuvor:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\, s^2 a^6}{16} \cdot \frac{168}{r^8}.$$

n zweiten:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial r} = \frac{15\, s^2 a^6}{16} \cdot \frac{42}{r^8}.$$

er kleineren Abstossung entspricht stabiles Gleichgewicht.

Hr. Poynting[1]) hat nach Wirkungen von der hier ge-
ndenen Art gesucht, aber ohne Erfolg. Gegen unsere Vor-
ellung von dem Aufbau der Krystalle ist daraus kein Ein-
and zu entnehmen. Sofern jene Wirkungen elektrischer Art
nd, können sie durch die entgegengesetzten Wirkungen von
ektrischen Oberflächenschichten compensirt werden. Es be-
eht aber ausserdem die Möglichkeit, dass der Krystall aus
hichten von abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Mole-
llen aufgebaut ist; dann würde zwischen der Wechselwirkung
r Molecüle und der Wechselwirkung der Krystalle von vorn-
rein keine Uebereinstimmung vorhanden sein.

1) Poynting, Philosophical Transactions 192. p. 245. 1899.

(Eingegangen 24. October 1900.)

2. *Zur Theorie der Lösungen;*
von G. Jaumann.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Mathem.-naturw. Klasse 109. Abt. IIa. Mai 1900.)

Das Ziel der folgenden Betrachtungen ist: die Theorie der Lösungen von der Arrhenius'schen Ionenhypothese unabhängig zu machen und sie hingegen an die Faraday-Maxwell'sche Theorie anzuschliessen.

I. Capitel.

Elektrische Wirbel als Ursache aller elektromotorischen Kräfte.

§ 1. *Die Helmholtz-Nernst'schen Doppelschichten.* Der Ablauf der elektromagnetischen Wellen in elektrolytischen Lösungen lässt nach Drude[1]) auf die Gültigkeit der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen für das Innere *homogener* elektrolytischer Lösungen schliessen. Da es sich im Folgenden hauptsächlich um nahezu stationäre Ströme handelt, interessirt uns von den Maxwell'schen Gleichungen nur der zeitfreie Teil:

$$(1)\qquad \begin{cases} \varkappa X = \dfrac{\partial M}{\partial z} - \dfrac{\partial N}{\partial y} = J_x, \\[2ex] \varkappa Y = \dfrac{\partial N}{\partial x} - \dfrac{\partial L}{\partial z} = J_y, \\[2ex] \varkappa Z = \dfrac{\partial L}{\partial y} - \dfrac{\partial M}{\partial x} = J_z, \end{cases}$$

welcher die *Ohm'sche Gleichung* genannt werden möge. Hierin ist X, Y, Z der *elektrische Vector* der Maxwell'schen Gleichungen, L, M, N der magnetische Vector, dessen Quirl (curl) die *Stromdichte* J_x, J_y, J_z ist, und endlich $\varkappa$ die specifische Leitfähigkeit des Mediums.

Das Auftreten der elektromotorischen Kräfte, sowie der Peltierwärmen, beziehungsweise der elektrolytischen Ausscheidungen an der Grenzfläche zweier verschiedener Leiter erster und zweiter Ordnung fällt jedoch derart aus dem Rahmen

---

1) P. Drude, Wied. Ann. 59 u. 60. 1896/97.

der Maxwell'schen Gleichungen heraus, dass an die Gültigkeit derselben auch für diese Grenzflächen oder allgemeiner in einem *inhomogenen* Leiter bisher niemand gedacht hat.

Nach Helmholtz befindet sich an elektromotorischen Flächen (z. B. an der Berührungsfläche von Zink und Säure in einem Volta'schen Elemente) eine *elektrische Doppelschichte.* Die elektrische Kraft einer solchen Doppelschichte hat im Innern derselben (zwischen den beiden entgegengesetzt geladenen Schichten) die *entgegengesetzte* Richtung wie ausserhalb. Der Strom dieses Elementes hat jedoch innerhalb und ausserhalb dieselbe Richtung. Die Ohm'sche Gleichung (1) scheint hiernach im Inneren dieser Doppelschichte nicht einmal dem Vorzeichen nach gültig zu sein.

Bei Nernst tritt diese Negation der Ohm'schen Gleichung für *inhomogene* elektrolytische Lösungen mit voller Anschaulichkeit auf. Nach ihm hat der *osmotische Druck* elektromotorische Wirkung. In einem Elektrolyten, dessen Concentration η_0 in der Richtung x abfällt, ist auch bei Abwesenheit eines Stromes ($J_x = 0$) dennoch eine elektrische Kraft X' von der Grösse:

$$X' = \text{const.} \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{\partial \log \eta_0}{\partial x}$$

vorhanden, worin u und v die Hittorf-Kohlrausch'schen Constanten (sogenannte Wanderungsgeschwindigkeiten) sind. Umgekehrt ist dann auch eine Stromdichte J_x möglich, ohne dass eine elektrische Kraft vorhanden ist, also es ist ein Strom möglich, welcher *ausschliesslich* durch das Gefälle des osmotischen Druckes bewirkt wird, und zwar dann, wenn an der betreffenden Stelle des Elektrolyten durch äussere elektromotorische Kräfte eine elektrische Kraft von der Grösse $-X'$ bewirkt wird, welche also die durch innere elektromotorische Wirkung dort vorhandene elektrische Kraft X' gerade aufhebt.

Die *freie Ladung* in dem inhomogenen Elektrolyten ist proportional dem Werte $\partial X'/\partial x$. Da ausserhalb der ganzen Diffusionsschichte sowohl in der concentrirteren, als in der verdünnteren Lösung X' gleich Null ist, innerhalb der Diffusionsschichte jedoch constantes Vorzeichen hat, so hat $\partial X'/\partial x$ nach der einen Lösung hin positive, nach der anderen Lösung hin negative Werte. Die Helmholtz'sche Doppelschichte

ist also hier von endlicher Dicke, und die Verteilung der elektrischen Ladung $\partial X'/\partial x$ in derselben ist bekannt.

Alle diese Resultate sind gut begründet, da sie Nernst im teilweisen Anschlusse an Helmholtz fast unabhängig von der Ionenhypothese aus dem Hittorf'schen Ueberführungsgesetze und dem van't Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes unter Zuziehung des Energieprincipes ableiten konnte. Es ist also sicher, dass *die elektrische Kraft in einem inhomogenen Elektrolyten nicht allein von der Stromdichte und Leitfähigkeit abhängt,* sondern auch von dem *Concentrationsgefälle.*

Dennoch kann ich mich *nicht* entschliessen, deshalb die Gültigkeit der Ohm'schen Gleichung (1), also auch der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen für inhomogene Leiter fallen zu lassen, denn ich sehe die Möglichkeit, dass der *elektrische Vector* X, Y, Z der Maxwell'schen Gleichungen mit der *elektrischen Kraft* X', Y', Z' in *inhomogenen* Leitern *nicht identisch* ist.

§ 2. *Der elektrische Vector* XYZ. Schreiben wir also dem elektrischen Vector XYZ zunächst *ausschliesslich* folgende Eigenschaften zu:

1. dass er die Maxwell-Hertz'schen Gleichungen auch in *inhomogenen* Medien erfüllt;

2. dass in einem *Leiter* erster oder zweiter Ordnung die Stromwärme dW, welche pro Secunde in einem Raumelemente producirt wird, gleich ist

$$dW = \varkappa(X^2 + Y^2 + Z^2)\,dx\,dy\,dz, \tag{2}$$

und endlich 3. dass in einem *Nichtleiter* der elektrische Vector XYZ gleich der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ ist.

§ 3. *Die elektromotorische Kraft.* Die Stromdichte $J_x J_y J_z$ erfüllt aus geometrischen Gründen (weil sie als Quirl eines [und zwar des magnetischen] Vectors definirt ist) überall im Stromleiter die Laplace'sche Gleichung, sie hat weder Quellen, noch Sinkstellen, die Stromfäden sind ringförmig geschlossen. Wenn nun die Ohm'sche Gleichung (1) für das Innere eines auch inhomogenen Stromleiters *ausnahmslos* gilt, wie ich dies annehme, so hat, da $\varkappa$ niemals negativ ist, der Vector XYZ überall dieselbe Richtung wie $J_x J_y J_z$. Das Linienintegral des Vectors XYZ über einen geschlossenen Stromfaden ist also

nicht gleich Null. Das Potential des Vectors XYZ ist also nicht eindeutig, sondern hat eine *Periode* E. Dass dieser Vector überhaupt ein Potential im Innern des stromleitenden Kreises hat, folgt daraus, dass sein Quirl nach den Maxwell'schen Gleichungen im stationären Falle dort überall Null ist. Aus dem gleichen Grunde muss auch die *Periode* E für alle Stromfäden desselben Stromzweiges denselben Wert haben.

Dies vorausgeschickt, lassen sich die Gleichungen (1) und (2) erst über einen Stromfaden, dann über den ganzen Stromleiter leicht integriren und ergeben:

$$L E = J \text{ und } W = E J,$$

worin J die Stromstärke, L die Leitfähigkeit des Stromleiters, W die Wärmeproduction pro Secunde und E die Periode des Potentiales von XYZ ist.

Es ist sonach die algebraische Summe der *elektromotorischen Kräfte* im Stromkreise nichts anderes als die *Periode* E des Potentiales des elektrischen Vectors XYZ im Innern des Stromleiters.

§ 4. *Elektrische Wirbelringe als Grenzlinien der elektromotorischen Flächen.* Die Thatsache der Periodicität des Potentiales des Maxwell'schen Vectors XYZ in stationär durchströmten Leitern ist, wie eben ausgeführt wurde, mit der Gültigkeit der Maxwell'schen Gleichungen im *Innern* des ganzen (auch inhomogenen) Leitungskreises nicht unverträglich, jedoch beweist diese Periodicität, dass die Maxwell'schen Gleichungen nicht überall im Raume gültig sein können, denn irgendwo müssen die *elektrischen Quirle* ihren Sitz haben, welche die Periodicität des Potentiales bestimmen, während nach den Maxwell'schen Gleichungen im stationären Falle nirgends elektrische Quirle vorhanden sein sollten. Diese irgendwo vorhandenen elektrischen Wirbelringe müssen mit den ringförmigen Stromfäden kettenringartig zusammenhängen.

Da nun die Maxwell'schen Gleichungen zweifellos auch in dem Isolator gültig sind, welcher den Stromleiter umgiebt, so können die elektrischen Wirbelringe nur in der *Oberfläche*, welche den Leiter vom Isolator trennt, ihren Sitz haben. Wo diese elektrischen Wirbel in der Oberfläche verlaufen, kann man mit dem *Elektrometer* entscheiden. *Ausserhalb* des Leiters

kann man nämlich unbedenklich dem Maxwell'schen Vector XYZ die in § 2, Punkt 3 angegebene Eigenschaft zuschreiben, dass er mit der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ identisch ist. Ferner ist ausserhalb des Leiters das elektrische Potential, also auch das Potential des Vectors XYZ *eindeutig.*

Das Potential des Vectors XYZ an der äusseren Seite der Oberfläche des Leiters hat den dem Ohm'schen Gesetze entsprechenden Abfall, also so weit der Leiter *homogen* ist denselben Abfall, welchen es im Innern des Leiters hat. Es sind hier also die Fresnel-Maxwell'schen Grenzbedingungen erfüllt, und in der *Oberfläche* des Leiters, soweit dieser *homogen* ist, verlaufen sonach ebenfalls keine Wirbel des Vectors XYZ und gelten also ebenfalls die Maxwell'schen Gleichungen.

Anders an den Inhomogenitätsstellen oder elektromotorischen Flächen. Dort macht das Potential an der Oberfläche ausserhalb des Leiters einen plötzlichen Sprung um den Betrag der elektromotorischen Kraft, an der inneren Seite der Oberfläche aber verläuft das Potential des Vectors XYZ nach Gleichung (1) continuirlich. Das Linienintegral des Vectors XYZ über eine beliebig kleine, geschlossene Linie, welche kettenringartig mit der *Grenzlinie* der elektromotorischen Fläche zusammenhängt, hat also einen beträchtlichen Wert, nämlich den ganzen Wert der elektromotorischen Kraft der Fläche.

In dieser *Grenzlinie, in welcher die beiden verschiedenen Leiter* (z. B. Zink und Säure) *mit dem umgebenden Isolator zusammentreffen, verläuft also ein Wirbelfaden des elektrischen Vectors XYZ, dessen Wirbelstärke gleich ist der elektromotorischen Kraft dieser Combination.*

Die Maxwell'schen Gleichungen gelten hiernach überall im Raume, auch in der Grenzfläche zwischen einem homogenen Leiter und einem Isolator und auch in der Grenzfläche zweier verschiedener Leiter. *Nur* in jenen geschlossenen *Linien,* welche diese Flächen voneinander trennen, in welchen also *drei* verschiedene Stoffe, nämlich zwei Leiter und ein Isolator, zusammenstossen, gelten die Maxwell'schen Gleichungen *nicht* unverändert.

§ 5. *Elektrische Wirbelzonen in der Oberfläche inhomogener Leiter.* Der Uebergang zweier Stoffe ineinander an ihrer Berührungsfläche ist niemals ein discontinuirlicher, sondern immer

als stetig anzunehmen. Manchmal hat diese Uebergangsschicht sogar beträchtliche Dicke, wie z. B. die Diffusionsschicht, in welcher eine concentrirtere in eine verdünntere Lösung übergeht, oder z. B. die Uebergangsschicht, in welcher warmes Kupfer in kaltes Kupfer übergeht.

Der inhomogene Leiter wird von einem Isolator umgeben. In der geschlossenen Linie, in welcher eine beliebige Fläche constanter Eigenschaft (z. B. constanter Concentration einer Lösung) die Oberfläche schneidet, stossen zwei Leiter von ein wenig verschiedenen Eigenschaften und ein Isolator zusammen. In dieser Linie kann also ein unendlich schwacher elektrischer Wirbelring verlaufen. Die ganze *Zone* der Oberfläche des inhomogenen Leiters, in welcher die Uebergangsschichten (die Flächen constanter Eigenschaften) zu Tage treten, kann also von einem *Wirbelbande* von endlicher Wirbelstärke eingenommen werden.

Der elektrische Vector XYZ erfüllt also in dieser Oberflächenzone die Fresnel-Maxwell'schen Grenzbedingungen *nicht*. Seine Tangentialcomponente unmittelbar ausserhalb und innerhalb dieser Oberflächenzone unterscheiden sich um einen endlichen Betrag, welcher von der gleichgerichteten Componente des Eigenschaftsgefälles des inhomogenen Leiters abhängt.

§ 6. *Unterscheidung zwischen dem elektrischen Vector XYZ und der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$.* Erinnern wir uns daran, was Maxwell unter der *elektrischen Kraft* $X'Y'Z'$ versteht. Es ist dies nicht etwa die Kraft, welche ein mit der Ladung 1 versehenes Körperchen erfährt. In dieser directen Weise darf die elektrische Kraft nur in einem Nichtleiter gemessen werden, dessen dielektrische Constante $\varepsilon = 1$ ist, also nur in normaler Luft. In Leitern wäre ja eine derartige Messung überhaupt nicht denkbar.

Man versteht vielmehr nach Maxwell unter der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ in einem beliebigen Medium einen physikalisch wichtigen, jedoch an sich nicht direct messbaren Vector, welcher *gleich* ist der wahren, direct messbaren elektrischen Kraft, welche in einem sehr dünnen, mit *Luft* gefüllten Canale auftreten würde, wenn man diesen Canal an dem betrachteten Orte in der betreffenden Richtung in das

Medium legen würde. Die so definirte elektrische Kraft $X'Y'Z'$ erfüllt *stets* die Fresnel-Maxwell'schen Grenzbedingungen, denn Wirbel der elektrischen Kraft von ungemein hoher Wirbeldichte (Quirl) giebt es nicht, am wenigsten in stationären Fällen.

Die elektrische Kraft $X'Y'Z'$ ist ferner in allen *homogenen* Medien dem Vector XYZ der Maxwell'schen Gleichungen gleich, aber *nur* deshalb, weil auch dieser Vector XYZ für die Trennungsfläche *homogener* Medien die Grenzbedingungen erfüllt. Es ist nämlich deshalb der Vector XYZ in dem homogenen Medium gleich dem Vector XYZ in dem unendlich dünnen, in seiner Richtung in das Medium gelegten Luftcanal. In diesem Canale, also in Luft, ist aber der Vector XYZ nach § 2, Punkt 3 gleich der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$. Es ist sonach auch im Innern jedes homogenen Mediums der elektrische Vector XYZ gleich der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$.

Anders jedoch in *inhomogenen* Medien. Da für die Oberfläche des Luftcanals der elektrische Vector XYZ nach dem vorigen § 5 die Grenzbedingungen *nicht* erfüllt, hat er in dem Luftcanale und neben dem Luftcanale zwei um einen endlichen Betrag verschiedene Werte, was für die elektrische Kraft $X'Y'Z'$ nicht der Fall ist, da diese die Grenzbedingungen stets erfüllt. Da nun in dem Lnftcanale nach § 2 der Vector XYZ gleich der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ ist, so ist in dem *inhomogenen* Medium der elektrische Vector XYZ (welcher in allen Medien die Maxwell'schen Gleichungen erfüllt) von der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ der *Richtung und Grösse nach verschieden.*

Die Grösse dieser Differenz hängt ab von der Stärke des Wirbelbandes, welches nach § 5 an allen Zonen der Oberfläche, wo die Schichtung des Mediums zu Tage tritt, vorhanden ist. Man ersieht, dass jene Componente des elektrischen Vectors XYZ, welche in eine dieser Schichten (z. B. in eine Fläche constanter Concentration) hineinfällt, auch in inhomogenen Leitern der gleichgerichteten Componente der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ gleich ist.

Der grösste Unterschied tritt auf für jene Componenten. welche in die Richtung des stärksten Eigenschaftsgefälles des inhomogenen Leiters fallen.

§ 7. *Der Vector* $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$. Die Unterscheidung der elektrischen Kraft $X'Y'Z'$ und des Vectors XYZ lässt sich

›ch besser herausarbeiten. Man kann die beiden Vectoren ›bst ihren eventuellen Quellen und Wirbeln rein darstellen, h. sie voneinander wirklich trennen und unabhängig machen. er Vector XYZ ist noch in den meisten Fällen der elekischen Kraft $X'Y'Z'$ gleich, also ersichtlich nicht von ihr ıabhängig, er hat ferner sowohl Quellen, als Wirbel. Dieser ector XYZ hat also keine besonders einfache physikalische ›deutung, sondern nur einen rechnerischen Wert, wie das ›tential und die elektromotorische Kraft.

Viel besser stellt man den neuen Vector der Maxwell'hen Gleichungen dar in der Form $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$, worin $\varkappa$ die ›itfähigkeit ist. Dieser Vector $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ ist in statischen illen *überall* Null, in stationären Feldern wenigstens in Nicht-tern Null. Ferner verschwindet sein Wert in stärker elek-›motorischen Flächen gegen den Wert der elektrischen Kraft. allen diesen Fällen hat man also die elektrische Kraft $X'Y'Z'$ nz oder nahezu von dem Vector $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ befreit dargestellt.

In homogenen, stationär durchströmten Leitern ist jedoch ıgekehrt $X'Y'Z'$ nahezu Null, während $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ mess-re Werte hat. Für inhomogene Leiter, ausgenommen stärker ›ktromotorische Flächen, gilt dasselbe. In stationär durch-römten Leitern ist also $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ nahezu frei von $X'Y'Z'$ rgestellt.

Die beiden Vectoren $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ einerseits und $X'Y'Z'$ dererseits treten also *nie* zusammen in vergleichbarer Stärke f, ausgenommen in äusserst schwach elektromotorischen ächen und in ungemein schlechten Leitern.

Ferner hat die elektrische Kraft $X'Y'Z'$ zwar *Quell-* und *ıkstellen*, aber keine Wirbel. Hingegen hat der Vector ζ, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ (ebenso wie der magnetische Vector μL, μM, μN r Maxwell'schen Gleichungen) zwar *Wirbel*, aber keine ıell- und Sinkstellen.

Die Trennung des Vectors $X'Y'Z'$ und des Vectors ζ, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ ist also natürlich und gerechtfertigt, und diese iden Vectoren sind es, welche die einfachste physikalische deutung haben.

§ 8. *Zusammenfassung.* Von der Richtigkeit der Helm-ltz-Nernst'schen Resultate über die elektromotorischen ›ppelschichten ausgehend, ist man zunächst versucht, die

Gültigkeit der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen für das Innere inhomogener Leiter zu bezweifeln. Man überzeugt sich jedoch, dass nicht diese Gleichungen fallen zu lassen sind, sondern nur die Grenzbedingungen ungültig sind, und dies nur für jene Zonen der Oberfläche inhomogener Medien, in welchen die Inhomogenitätsschichten zu Tage treten.

Die Helmholtz-Nernst'schen Angaben beziehen sich auf die elektrische Kraft $X'Y'Z'$, welche überall die Grenzbedingungen erfüllt und deshalb elektrostatisch messbar ist, welche aber die Maxwell'schen Gleichungen im Innern inhomogener Medien nicht erfüllt.

Der elektrische Vector XYZ hingegen erfüllt die Maxwell'schen Gleichungen überall, nur in den erwähnten Oberflächenzonen erfüllt auch er diese Gleichungen und damit auch die Grenzbedingungen nicht. Das Linienintegral dieses Vectors ist die elektromotorische Kraft. Nicht nur die elektromotorischen Kräfte der Faraday'schen Magnetinduction, sondern auch jene elektromotorischen Kräfte, welche chemischen oder thermoelektrischen Ursprung haben, werden durch elektrische *Wirbelringe* bewirkt.

Würde ich damit abbrechen, so hätte die oben vertretene Auffassung nur formale Vorteile. Ich gehe jedoch weiter und entscheide mich gegen die Annahme, dass die Helmholtz-Nernst'schen elektrischen Kräfte $X'X'Z'$, welche in den elektromotorischen Schichten auftreten, durch ein directes Naturgesetz oder durch eine directe Wirkung bestimmt sind, wie eine solche nach der Arrhenius-Nernst'schen Hypothese vorliegen würde.

Vielmehr nehme ich an, dass die *Wirbel* des elektrischen Vectors $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ in den erwähnten Oberflächenzonen es sind, welche durch ein directes Naturgesetz bestimmt sind, und werde in dem Capitel II versuchen, dieses Gesetz aufzustellen. Aus diesem Gesetze muss es dann auch möglich sein, die Helmholtz-Nernst'schen elektrischen Kräfte zu berechnen.

II. Capitel.

Elektromotorische Wirkung der Kreuzgefälle.

§ 9. *Einleitung.* Es handelt sich nun um die Aufstellung eines neuen Gesetzes, welches bestimmt, dass in der geschlossenen Linie, in welcher *drei* verschiedene Stoffe, nämlich

rei Leiter und ein Isolator, zusammenstossen, ein Wirbel-
ng des elektrischen Vectors XYZ auftreten muss. In dieser
ıd nur in dieser Hinsicht bedürfen die Maxwell'schen
leichungen einer Vervollständigung, um die contactelektro-
otorischen Wirkungen darzustellen, da nach diesen Gleichungen
ur dort ein elektrischer Quirl auftreten sollte, wo sich der
ıagnetische Vector rasch ändert.

Um das gesuchte Gesetz in Form einer Differential-
leichung und als ein Nahewirkungsgesetz zu erhalten, sieht
ıan sich im gegebenen Falle von Anfang an darauf hin-
ewiesen, statt abstracte scharfe Grenzflächen und Grenzlinien
nzunehmen, die *continuirlichen Uebergänge* zwischen den ver-
:hiedenen einander berührenden Stoffen, auf deren Gesetze
; hier wesentlich ankommt, einer genaueren Analyse zu
nterwerfen.

Diese Grenzschichten (Uebergangsschichten, Oberflächen-
:hichten) sind zwar gewöhnlich ungemein dünn. Um so heftiger
nd jedoch die Gefälle der Eigenschaften in diesen Schichten.
lierdurch erhalten diese dünnen Schichten einen bestimmenden
linfluss auf viele physikalische Processe. Man wird die Ur-
ıche mancher lange bekannten Wirkung in diesen dünnen
chichten suchen dürfen, und ebenso wird man manche neue
Virkungen der Eigenschaftsgefälle nur in diesen dünnen
chichten auffinden können, weil nur dort die Gefälle in zu-
eichender Stärke zu erhalten sind.

§ 10. *Das Kreuzgefälle zweier Eigenschaften.* Wenn zwei
eiter und ein Isolator sich berühren, so ist einerseits die
berflächenschicht zu bemerken, in welcher der Uebergang der
eiter in den Isolator stattfindet, andererseits die sogenannte
lektromotorische Fläche, d. i. die *Grenzschicht*, in welcher
ie beiden Leiter ineinander übergehen.

Uns interessirt nur der geschlossene *körperliche Ring*, in
elchem diese beiden Schichten miteinander confundiren. Dieser
ing *zeichnet sich dadurch aus*:

1. Dass in ihm *zwei* wesentlich verschiedene Eigenschafts-
efälle gleichzeitig auftreten, nämlich der Uebergang der Leiter
ıeinander und der Uebergang der Leiter in den umgebenden
olator.

2. Diese beiden Eigenschaftsgefälle haben ferner *nicht dieselbe Richtung.* Das erstere ist der Oberflächenschicht ungefähr parallel, das zweite steht ungefähr senkrecht auf derselben.

3. Beide Eigenschaftsgefälle stehen *ungefähr senkrecht auf der Richtung des elektrischen Wirbelfadens*, welcher nach § 4 in dem betrachteten Grenzringe auftreten muss, und als dessen *Ursache* diese zwei Eigenschaftsgefälle betrachtet werden müssen.

Diese drei Merkmale lassen erkennen, dass es das *äussere vectorische Product der beiden Eigenschaftsgefälle ist, welches den Quirl des elektrischen Vectors XYZ* bestimmt.

Letzterer Quirl ist nämlich nach § 4 überall Null, wo keines oder nur eines dieser beiden Gefälle vorhanden ist, oder wo diese beiden Gefälle gleiche Richtung haben. Wo dies nicht der Fall ist, steht der elektrische Quirl auf der Ebene der beiden Eigenschaftsgefälle senkrecht.

Der Kürze wegen soll jene Componente des äusseren vectorischen Productes der Gefälle zweier scalarer Eigenschaften a und b, welche in die Richtung x fällt, als das *Kreuzgefälle* dieser beiden Eigenschaften a und b nach der Richtung x bezeichnet werden. Dasselbe wird also durch den Ausdruck

$$\frac{\partial a}{\partial y}\frac{\partial b}{\partial z} - \frac{\partial a}{\partial z}\frac{\partial b}{\partial y}$$

dargestellt.

§ 11. *Einfluss der Leitfähigkeit $\varkappa$ auf die elektromotorische Kraft.* Nach § 4 und § 10 ist es der Quirl des Vectors XYZ, welcher durch das Kreuzgefälle, also durch ein directes Nahewirkungsgesetz bestimmt ist, während man nach § 7 erwarten muss, dass der Quirl des Vectors $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$ durch ein directes Gesetz bestimmt wird, der einfacheren Bedeutung dieses Vectors wegen. Dies dürfte wirklich der Fall sein, doch zerlegt sich letzterer Quirl in folgender Weise (bezogen auf die beliebige y-Richtung):

$$\frac{\partial \varkappa X}{\partial z} - \frac{\partial \varkappa Z}{\partial x} = \left(X\frac{\partial \varkappa}{\partial z} - Z\frac{\partial \varkappa}{\partial x}\right) + \varkappa\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right).$$

Die zweite der rechts stehenden Componenten

$$\varkappa\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)$$

t es also, welche den Quirl des Vectors $X\ Y\ Z$ enthält Dieser
ıt nach § 4 nur in dem Grenzringe der elektromotorischen
lächen einen von Null verschiedenen Wert, und zwar sowohl
stromlosen, als in durchströmten Leitern.

Die erste der rechts stehenden Componenten

$$\left(X \frac{\partial \varkappa}{\partial z} - Z \frac{\partial \varkappa}{\partial x}\right)$$

ıt jedoch ein ganz anderes Vorkommen, sie hängt nur vom
orhandensein eines Stromes, hingegen nicht von der Be-
haffenheit der Leiteroberfläche ab. Sie ist für den strom-
sen Zustand auf der ganzen Oberfläche eines inhomogenen
eiters Null, wenigstens ist kein Grund vorhanden, in dieser
eziehung zwischen den Grenzringen und der übrigen Leiter-
erfläche zu unterscheiden. Der Satz, dass diese Componente

$$\left(X \frac{\partial \varkappa}{\partial z} - Z \frac{\partial \varkappa}{\partial x}\right)$$

r den stromlosen Zustand auch in inhomogenen Leitern Null
t, bedeutet, dass *der Vector $X Y Z$, also auch der Vector $\varkappa X$,
Y, $\varkappa Z$ in stromlosen Leitern immer auf den Flächen constanter
eitfähigkeit $\varkappa$ senkrecht steht.* Es bleibt also nur die *zweite
omponente*

$$\varkappa\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right).$$

iese ist es also, welche durch das *Kreuzgefälle in dem Grenz-
inge* bestimmt wird.

Man sieht sofort, dass die *elektromotorische Kraft cet. par.
esto kleiner sein muss, je grösser die Leitfähigkeit $\varkappa$ ist.* Wenn
ıan z. B. ein Concentrationsgefälle eines Elektrolyten herstellt,
ɔ stellt sich auch ein Kreuzgefälle an der Oberfläche ein,
elches den Wert

$$\varkappa\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)$$

estimmt. Löst man nun ausserdem einen zweiten Elektro-
ten in höherer, aber constanter Concentration in dem Wasser,
hat dies auf das Kreuzgefälle wohl keinen grossen Einfluss,
ährend die Leitfähigkeit $\varkappa$ bedeutend vergrössert wird. Hier-
rch muss also der Quirl

$$\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)$$

und also auch die elektromotorische Kraft *sinken*, wie dies erfahrungsgemäss (Nernst) wirklich der Fall ist.

Es ist ferner hervorzuheben, dass ausserdem *wenigstens eine der beiden Eigenschaften a und b*, deren Gefälle sich zu dem Kreuzgefälle zusammensetzen, *von der Leitfähigkeit $\varkappa$ abhängen muss*. Es geht dies daraus hervor, dass nicht die Grenzlinie der Berührungsfläche beliebiger Stoffe, sondern nur *zweier Leiter* erster oder zweiter Ordnung eine elektromotorische Linie sein kann.

§ 12. *Elektromotorische Wirkung der Kreuzgefälle.* Wir sind nun in der Lage, das gesuchte Differentialgesetz, welches zur Erklärung der thermoelektrischen und chemischen elektromotorischen Wirkungen zu den Maxwell-Hertz'schen Gleichungen hinzugefügt werden muss, mit Aussicht auf Erfolg festsetzen zu können. Dasselbe dürfte keine andere als die folgende Gestalt haben:

$$
\text{(I)} \quad \left\{
\begin{aligned}
C\left(\frac{\partial a}{\partial z}\frac{\partial b}{\partial y} - \frac{\partial a}{\partial y}\frac{\partial b}{\partial z}\right) &= \varkappa\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right),\\
C\left(\frac{\partial a}{\partial x}\frac{\partial b}{\partial z} - \frac{\partial a}{\partial z}\frac{\partial b}{\partial x}\right) &= \varkappa\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right),\\
C\left(\frac{\partial a}{\partial y}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial x}\frac{\partial b}{\partial y}\right) &= \varkappa\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right).
\end{aligned}
\right.
$$

a und b sind jene zwei verschiedenen Eigenschaften des inhomogenen Mediums, deren Kreuzgefälle elektromotorisch wirkt; XYZ ist der in § 2 definirte elektrische Vector, welcher auch die Maxwell'schen Gleichungen erfüllt und dessen Linienintegral die elektromotorische Kraft ist; $\varkappa$ ist die specifische Leitfähigkeit; C ist ein nur von dem gewählten Maasssystem abhängender Reductionsfactor von unbekanntem Vorzeichen.

Die weitere Untersuchung muss sich darauf richten, die Eigenschaften a und b zu bestimmen, was wohl für jede Art elektromotorischer Grenzringe besonders geschehen muss, und woraus einige neue experimentelle Motive hervorgehen.

Betrachten wir z. B. die thermoelektrischen Wirkungen, so könnte für einen solchen Grenzring a gleich der Leitfähigkeit $\varkappa$ und ferner b gleich der Temperatur sein. Dies liesse sich experimentell entscheiden. Es könnten jedoch auch a und b Functionen von $\varkappa$ und der Temperatur sein.

Wir beschränken uns im Folgenden auf die Betrachtung ler elektromotorischen Kräfte, welche an der Berührungsfläche *erschieden concentrirter, verdünnter elektrolytischer Lösungen* aufreten. Diese Lösungen zeichnen sich durch den *additiven* Ostwald) Charakter ihrer Eigenschaften aus, wir können also offen, dass sich auch die Eigenschaften a und b so einfach estimmen, dass sich ihr Wert ausser Zweifel setzen lässt.

§ 13. *Leitfähigkeit der verdünnten elektrolytischen Lösungen.* Iach Kohlrausch gilt für die specifische Leitfähigkeit einer rossen Gruppe verdünnter elektrolytischer Lösungen die Beiehung

3) $$\varkappa = \eta(u + v) + \gamma.$$

Iierin ist γ die Leitfähigkeit des *reinen* Wassers (Kohlrausch), die Concentration des Elektrolyten in Grammäquivalent pro Cubikcentimeter, und u, v sind die Hittorf-Kohlrausch'schen Constanten (sogenannte Wanderungsgeschwindigkeiten). Jedem Elektrolyten kommt ein Wert u und ein Wert v zu. Die Werte für u sind für alle Elektrolyten mit gleicher Basis gleich, die Werte für v sind für alle Elektrolyten mit gleicher Säure gleich. Wenn man $\varkappa$ auf einen Stoff bezieht, dessen Centimeterwürfel 1 Ω Widerstand hat, so haben u und v nach Kohlrausch für 18° C. folgende Werte (beispielsweise für inige wenige Elektrolyten herausgegriffen):

		u			v
Kali-	Salze	65	Chloride	Salze	66
Natron-	und	44	Sulfate	und	70
Ammon-	Laugen	64	Acetate	Säuren	35
Säuren		318	Laugen		174

Ein solches einfaches Verhalten ist es, welches Ostwald ls *additiven* Charakter einer Eigenschaft bezeichnet. Additiver Charakter kommt auch vielen anderen Eigenschaften, und zwar uch in ganz anderen Gruppen verwandter Stoffe, als es die erdünnten elektrolytischen Lösungen sind, zu, z. B. verwandten rganischen Verbindungen.[1])

---

1) Die Arrhenius'sche Hypothese der *völligen Dissociation* der Elektrolyte in sehr verdünnten elektrolytischen Lösungen in zwei fictive

Die Werte von u und v sind jedoch nicht bloss durch Gleichung (3) bestimmt, sondern ihre Bedeutung geht bekanntlich darüber weit hinaus und ist auch noch für solche Elektrolyten vorhanden, welche Ausnahmen von Gleichung (3) bilden.

Nicht nur die Summe $(u+v)$ dieser Constanten, *sondern auch ihre Differenz* $(u-v)$ *hat für das elektrische Verhalten der Elektrolyten grosse Bedeutung. Diese Erscheinung ist es, welche eine* (von der Arrhenius'schen Hypothese unabhängige) *Erklärung fordert,* welche ich im Folgenden geben zu können glaube.

§ 14. *Annahmen über den Zusammenhang der Eigenschaften* a, b und $\varkappa$. Die Eigenschaften a und b sind, wie dies in § 11 hervorgehoben wurde, jedenfalls abhängig von der Leitfähigkeit $\varkappa$, und da die Eigenschaften der verdünnten Lösungen additiven Charakter haben, dürfte diese Abhängigkeit von a, b und $\varkappa$ eine einfache lineare Beziehung sein.

Der Zusammenhang von a, b und $\varkappa$ soll nach folgenden Grundsätzen angenommen werden:

1. a, b und $\varkappa$ stehen in einer *linearen* Beziehung, was in der *allgemeinsten* Weise dadurch dargestellt werden kann, dass man die *drei* Grössen a, b und $\varkappa$ als lineare Functionen *zweier* Hülfsvariablen α und β darstellt.[1])

$$(4) \qquad \left\{ \begin{aligned} \varkappa &= \alpha + \beta\,, \\ a &= m_1\,\alpha + m_2\,\beta\,, \\ b &= n_1\,\alpha + n_2\,\beta\,. \end{aligned} \right.$$

Substanzen (die gelösten Ionen), welche nach Ostwald als Träger der Componenten der additiven Eigenschaften gedacht werden können, macht auch auf einen Gegner der atomistischen Hypothese den Eindruck einer freien und kühnen Idee. Ostwald hat wirklich schöne Seiten dieser Dissociationshypothese herausgearbeitet. Dennoch geht diese Hypothese so weit über das Thatsächliche und Notwendige hinaus, dass ich mich ihr durchaus nicht anschliessen kann. Vgl. hierüber weiter unten §§ 32, 33.

1) Es konnte in diesen Beziehungen das constante Glied, welches keine von den fünf Grössen a, b, $\varkappa$, α, β enthält, überall weggelassen werden. Doch würde das Hinzufügen dieses Gliedes noch eine ganz nennenswerte Erleichterung mit sich bringen, nämlich die Bedeutung der Leitfähigkeit γ des reinen Wassers für das Folgende ganz herabsetzen, was möglicherweise auch das Richtige wäre, hier aber der Einfachheit wegen unterblieben ist.

2. Den *constanten, von der speciellen Natur des Mediums* *abhängigen* Coefficienten $m_1\, m_2\, n_1\, n_2$ muss die Bedingung auflegt werden, dass das Kreuzgefälle der Eigenschaften a und b cht identisch gleich Null sein darf.

Nun gilt nach Gleichung (4):

$$\frac{\partial a}{\partial x}\frac{\partial b}{\partial \varkappa} - \frac{\partial a}{\partial \varkappa}\frac{\partial b}{\partial x} = D\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\frac{\partial \beta}{\partial \varkappa} - \frac{\partial \alpha}{\partial \varkappa}\frac{\partial \beta}{\partial x}\right),$$

rin

$$D = \begin{vmatrix} m_1 & m_2 \\ n_1 & n_2 \end{vmatrix}.$$

Es darf also die Determinante D nicht verschwinden. nst ist den Coefficienten $m_1\, m_2\, n_1\, n_2$ *keine Bedingung* auferlegt, können *ganz beliebig* gewählt werden, z. B. *alle positiv*, oder le numerisch gleich 1. Wegen der Beziehung (5), welche r Kreuzgefälle charakteristisch ist, erscheinen in der weiteren chnung *überhaupt niemals mehr die Coefficienten* $m_1\, m_2\, n_1\, n_2$ lbst, sondern nur ihre *Determinante* D.

Dies ist so günstig als möglich, weil es uns der Notndigkeit einer besonderen Wahl dieser Coefficienten ganz thebt. Wir bleiben also auf ganz sicherem Boden. Gleichitig aber verlieren wir die Vorteile einer freien Wahl dieser efficienten. Es bleibt uns also überhaupt keine freie Anhme, und wir stehen vor einer scharfen Probe der Richtigit des Weges, auf welchem wir uns befinden.

3. Es handelt sich nunmehr nur um die richtige Annahme r Hülfsvariablen α und β. Es muss α nur von der Basis, nur von der Säure abhängen, damit der additive (Ostwald) arakter der Eigenschaften a, b und $\varkappa$ überhaupt in die chnung eingeführt wird.

Es soll jedoch die Abhängigkeit der Hülfsvariablen α von r Natur der Basis, sowie die Abhängigkeit der Hülfsvariablen β n der Natur der Säure genau die *gleiche Form* haben, sodass der die Basis noch die Säure einen specifischen Vorzug erlt. Dann muss, damit die Kohlrausch'sche Gleichung (3) füllt ist, gesetzt werden:

$$\begin{cases} \alpha = \eta u + \frac{1}{2}\gamma, \\ \beta = \eta v + \frac{1}{2}\gamma. \end{cases}$$

Man kann sicher sein, dass durch die Annahmen Gleichung (4) und Gleichung (6) die *Säure* von der *Basis* nicht im mindesten willkürlich unterschieden ist, besonders *nicht in Hinsicht auf das Vorzeichen willkürlich unterschieden ist. Sämtliche Grössen in Gleichung (4) und (6) können positiv angenommen werden.*

Wenn nun doch aus diesen Annahmen der charakteristische *elektrochemische Vorzeichenunterschied der Säure und Basis* hervorgeht, so liegt derselbe schon in der Gleichung (I) und ist also durch die Annahme der elektromotorischen Wirkung der Kreuzgefälle *erklärt*, denn diese Wirkung der Kreuzgefälle wurde in § 1 bis 11 ohne Rücksicht auf dieses entgegengesetzte elektrochemische Verhalten der Säure und Basis abgeleitet, und die Gleichung (I) gilt auch für ein viel grösseres Gebiet als jenes der elektrolytischen Erscheinungen.

Eine äquivalente Leistung hat die Arrhenius'sche Theorie *nicht aufzuweisen.* Von dieser wird der elektrochemische Vorzeichenunterschied der Säure und Basis nicht erklärt, sondern von Anfang an angenommen, dass das Kation eine *positive*, das Anion eine *negative* Ladung hat, und dass diese Ionen diese entgegengesetzten Ladungen bei ihrer Lösung stets annehmen, ohne dass hierfür eine Erklärung gegeben wird.

§ 15. *Annahmen über die Aenderung des Mediums in der Oberflächenschicht.* Da durch die Gleichungen (4) und (6) die Variablen a, b und x auf die Variablen η und γ zurückgeführt sind, kommt es also nur darauf an, nach *welchem Gesetze* sich die Concentration η und die Leitungsfähigkeit γ des reinen Wassers *in der Oberflächenschicht ändern.* Wir nehmen

4. an, dass dieses unbekannte Gesetz für η und γ *dieselbe Form* hat. Thatsächlich ändert sich in der Normalen der Oberflächenschicht die Concentration η von dem Werte $\eta = \eta_0$, welchen sie auf der inneren Seite der Oberflächenschicht hat, bis zu dem Werte $\eta = 0$, welchen sie auf der äussersten Seite der Oberflächenschicht erreichen muss. Und ferner ändert sich die Leitfähigkeit γ des reinen Wassers von dem Werte $\gamma = \gamma_0$ auf der inneren Seite der Oberflächenschicht ebenfalls bis zu dem Werte $\gamma = 0$, welchen sie an der äussersten Seite der Oberflächenschicht erreichen muss.

Es ist also gestattet zu setzen:

$$(7) \qquad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{\beta}{\beta_0},$$

welche Gleichungen sich auf irgend eine bestimmte Normale der Oberflächenschicht beziehen.

5. Ueber das unbekannte Gesetz, nach welchem sich die Concentration η in der Normalrichtung der Oberflächenschicht ändert, *braucht keine Annahme gemacht zu werden*, als die, dass *längs der ganzen Oberfläche einer und derselben Flüssigkeitsmasse* dieses unbekannte Gesetz *dieselbe Form* hat.

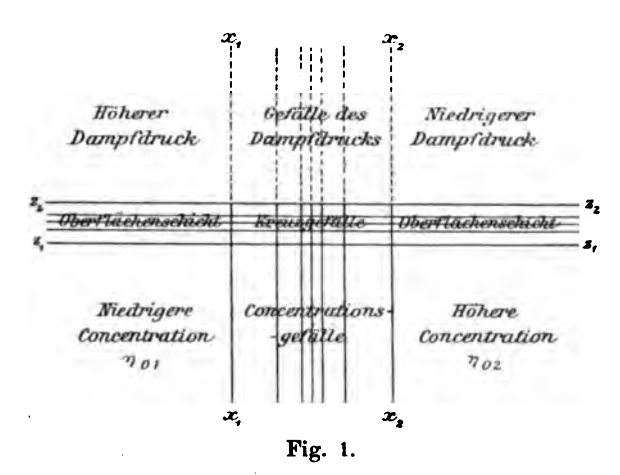


Fig. 1.

§ 16. *Deductionen.* a) *Die elektromotorische Kraft der Concentrationsunterschiede.* Wir sind nun in der Lage, die Potentialdifferenz, welche zwei einander berührende Lösungen eines Elektrolyten von verschiedener Concentration η_{01}, bez. η_{02} aufweisen, durch Integration der Gleichungen (I) zu berechnen.

Wir beschränken der Einfachheit wegen die Rechnung auf eine inhomogene Lösung, deren Flächen constanter Concentration η_0 die Ebenen $x =$ const. sind und dessen cylindrische Oberfläche $z =$ const. auf diesen Ebenen senkrecht steht. Die Leitlinie dieses Cylinders, d. h. der Querschnitt der Lösung, kann beliebige Form haben.

Für $x < x_1$ soll die Concentration im Innern der Lösung constant $= \eta_{01}$ sein, für $x > x_2$ soll sie constant $= \eta_{02}$ sein.

Die Region des Concentrationsgefälles (die Diffusionsschicht) liegt also zwischen x_1 und x_2.

In den Flächen $x = \text{const.}$ ist die Concentration η_0 überall für $z < z_1$ constant. Dieses Gebiet heisst das Innere der inhomogenen Lösung. Für $z > z_2$, ausserhalb der äussersten Oberfläche der Flüssigkeit, ist die Concentration gleich Null. Die Oberflächenschicht, in welcher die Concentration η von den Werten $\eta = \eta_0$, welche sie im Innern hat, bis auf $\eta = 0$ abnimmt, liegt also zwischen z_1 und z_2. Die Dicke $(z_2 - z_1)$ dieser Schicht ist in Fig. 1 in übertriebenem Maasse dargestellt.

In jenen Teilen der Oberflächenschicht, welche die Oberfläche der homogenen Teile der Lösung bilden (also für $z_1 < z < z_2$ und $x < x_1$ oder $x > x_2$), haben die Eigenschaften der Flüssigkeit zwar ein Gefälle nach der z-Richtung, aber kein Gefälle nach anderen Richtungen. In der Region des Concentrationsgefälles im Innern der Lösung (also für $z < z_1$ und $x_1 < x < x_2$) haben sie hinwieder nur ein Gefälle in der z-Richtung.

Ein *Kreuzgefälle* der Eigenschaften kann (wenn überhaupt) nur in jenem körperlichen Ringe der Oberflächenschicht vorhanden sein, welcher die Region des Concentrationsgefälles umschliesst, also nur in dem Gebiete, welches von den Cylinderflächen $z = z_1$ und $z = z_2$, sowie von den Ebenen $x = x_1$ und $x = x_2$ eingeschlossen wird (d. h. für $x_1 < x < x_2$ und $z_1 < z < z_2$). Nur in diesem körperlichen Ringe kann nach Gleichung (I) der Quirl

$$\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)$$

des Vectors $X\,Y\,Z$ (dessen Linienintegral nach § 3 die *elektromotorische Kraft E* ist) einen von Null verschiedenen Wert haben.

Die gesamte *elektromotorische Kraft E*, welche durch die Berührung der Lösungen von der Concentration η_{01} und η_{02} erweckt wird, bestimmt sich sonach durch das zwischen den angegebenen Grenzen genommene Integral:

$$E = \int_{x_1}^{x_2}\int_{z_1}^{z_2}\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right) d\,x\,d\,z\,,$$

welches nach Gleichung (I) und (5) folgende Gestalt hat:

$$E = C D \int_{x_1}^{x_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{\varkappa} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \frac{\partial \beta}{\partial z} - \frac{\partial \alpha}{\partial z} \frac{\partial \beta}{\partial x} \right) d x \, d z .$$

Die Bedingung § 15, Punkt 5, dass die Concentration η sich in jeder Normale der Oberflächenschicht nach demselben Gesetze ändert, lässt sich schreiben:

$$\frac{\partial \frac{\eta}{\eta_0}}{\partial x} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\eta}{\eta_0} \cdot \frac{\partial \eta_0}{\partial x} ,$$

worin η und η_0 auf dieselbe Normale bezogen ist, und wir haben nach Gleichung (6):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = u \frac{\eta}{\eta_0} \frac{\partial \eta_0}{\partial x} ,$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial x} = v \frac{\eta}{\eta_0} \frac{\partial \eta_0}{\partial x} .$$

Nach Gleichung (7) haben wir ferner:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial z} = \frac{\alpha_0}{\eta_0} \frac{\partial \eta}{\partial z} = \left(u + \frac{\gamma_0}{2 \eta_0} \right) \frac{\partial \eta}{\partial z} ,$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial z} = \frac{\beta_0}{\eta_0} \frac{\partial \eta}{\partial z} = \left(v + \frac{\gamma_0}{2 \eta_0} \right) \frac{\partial \eta}{\partial z} .$$

Hiermit ergiebt sich:

$$E = \frac{\gamma_0}{2} C D (u - v) \int_{x_1}^{x_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{\eta}{\eta_0^2} \frac{\partial \eta_0}{\partial x} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial z} d x \, d z .$$

Dass die elektromotorische Kraft der Concentrationsunterschiede durch die *Differenz* $(u - v)$ der Hittorf-Kohlrausch'schen Constanten bestimmt wird, ist somit als eine directe Folge der elektromotorischen Wirkung des *Kreuzgefälles* zweier Eigenschaften a und b, welche mit der Leitfähigkeit $\varkappa$ verwandt sind, abgeleitet.

Wir können nun in der Gleichung (3) die Leitfähigkeit γ des reinen Wassers gegen den viel grösseren Anteil $\eta (u + v)$ vernachlässigen, welchen der Elektrolyt zur Leitfähigkeit $\varkappa$ beiträgt und also

$$\varkappa = \eta (u + v)$$

setzen. Es darf deshalb aber nicht etwa γ an sich gleich Null gesetzt werden.

Setzen wir diesen Wert für $\varkappa$ ein, so erhalten wir:

$$E = \frac{\gamma_0}{2} C D \frac{u - v}{u + v} \int\limits_{x_1}^{x_2} \int\limits_{z_1}^{z_2} \frac{1}{\eta_0^2} \frac{\partial \eta_0}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial \varkappa} d x d z ,$$

und schliesslich (da η_0 nicht von z abhängt und

$$\int\limits_{z_1}^{z_2} \frac{\partial \eta}{\partial \varkappa} d z = \eta_0$$

st) erhalten wir:

$$E = \frac{\gamma_0}{2} C D \cdot \frac{u - v}{u + v} \log \frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} , \tag{a}$$

also denselben Ausdruck, welchen **Nernst** aus der Ionentheorie für die elektromotorische Kraft des Concentrationsunterschiedes $\eta_{02} - \eta_{01}$ abgeleitet hat.

Der constante Factor $\gamma_0 D$ muss der absoluten Temperatur T ungefähr proportional sein. Es folgt dies aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie, welcher nach **Helmholtz** zu der Gleichung

$$E - Q = T \frac{d E}{d T}$$

führt. Da die Wärmeproduction Q, welche bei der Mischung verschieden concentrirter Lösungen eines verdünnten Elektrolyten auftritt, gewöhnlich ganz vernachlässigt werden darf, muss

$$\frac{E}{T} = \frac{d E}{d T} ,$$

d. h. die elektromotorische Kraft E der Temperatur proportional sein. Setzen wir deshalb:

$$\frac{\gamma_0}{2} C D = B T, \tag{a'}$$

so ist B für verdünnte Elektrolyten eine sowohl von ihrer speciellen Natur, als auch von der Temperatur unabhängige Constante.

§ 17. *Deductionen.* b) *Die elektrische Kraft $X' Y' Z'$ in inhomogenen elektrolytischen Lösungen.* Um diese zu berechnen, müssen wir nach § 6 zunächst die *Grenzbedingungen* feststellen,

lche die Tangentialcomponente des Vectors XYZ an der
›erfläche inhomogener Lösungen erfüllt. Die Stärke des
irbels des Vectors XYZ in einer Zone der Oberflächen-
ɪicht, welche zwischen x und $x + \delta x$ liegt, beträgt nach
eichung (a), § 16:

$$\delta E = B T \cdot \frac{u - v}{u + v} \frac{1}{\eta_0} \frac{\partial \eta_0}{\partial x} \delta x .$$

Dem Begriffe nach ist ferner:

$$\delta E = (X' - X_0) \delta x .$$

Bei letzterer Gleichung ist vorausgesetzt, dass die Dicke
r Oberflächenschicht sehr klein ist, und dass in derselben
r Vector XYZ keine ungemein hohen Werte annimmt, so-
.ss jene Teile des Linienintegrals, welche die Oberfläche in
r Normalrichtung durchsetzen, vernachlässigt werden konnten.
ɜrner bedeutet X_0 die Tangentialcomponente des Vectors XYZ
ɪ der inneren Seite der Flüssigkeitsoberfläche und X' die
ʼrt vorhandene *elektrische Kraftcomponente.* Diese ist nämlich
ɪr elektrischen Kraft X' an der äusseren Seite der Oberfläche
eich, weil die elektrische Kraft $X'Y'Z'$ die Maxwell'schen
renzbedingungen erfüllt, und ferner ist ausserhalb der Ober-
ɪche (im Isolator) nach § 2, Punkt 3 der Vector XYZ gleich
ɪr elektrischen Kraft $X'Y'Z'$. Es ist also berechtigt, dass
r in obiger Gleichung sofort statt des elektrischen Vectors X
ɪsserhalb der Flüssigkeit die *elektrische Kraft X' im Innern*
ɪr Lösung gesetzt haben.

Letztere bestimmt sich sonach durch:

$$X' = X_0 + B T \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{1}{\eta_0} \frac{\partial \eta_0}{\partial x} . \qquad)$$

Man kann in derselben Weise statt an der freien Ober-
ɪche der Flüssigkeit an der Oberfläche irgend eines im
ɪnern der Flüssigkeit gedachten Luftcanals (vgl. § 6) zeigen,
ɪss die elektrische Kraft dieselbe Gleichung (b) *überall im
ɪnern* der Lösung erfüllt. Für die auf dem Concentrations-
ɪfälle senkrechten Componenten gilt:

$$Y' = Y_0 \quad \text{und} \quad Z' = Z_0 .$$

$X_0 Y_0 Z_0$ sind die Componenten des Vectors XYZ im
ɪnern der Lösung. Bei ungeschlossenem Strome ist also

$X_0 = Y_0 = Z_0 = 0$. Bei geschlossenem Strome entsprechen X_0, Y_0, Z_0 der Ohm'schen Gleichung.

Die Gleichung (b) entspricht der Nernst'schen Gleichung für die in der Diffussionsschicht vorhandene elektrische Kraft.

§ 18. *Deductionen.* c) *Das Hittorf'sche Ueberführungsgesetz.* Das von Hittorf experimentell gefundene Ueberführungsgesetz beherrscht die ganze Gruppe der von Nernst behandelten Erscheinungen. Die Ionentheorie ist nur deshalb brauchbar, weil sie dem Hittorf'schen Gesetze angepasst ist. Wir werden weiter unten die Hittorf'sche Erscheinung in directer Weise erklären. Aber schon hier können wir das Hittorf'sche Gesetz aus dem bereits abgeleiteten Werte der elektromotorischen Kraft E der Concentrationsgefälle ableiten, also umgekehrt wie dies Nernst gethan hat (vgl. § 1).

Der *osmotische Druck* p hat den Wert

$$p = RT\eta,$$

worin R die Gasconstante ist.[1] Die Arbeit δA, die *Salzmenge* δS (gemessen in Grammäquivalent) aus einer Lösung von der Concentration η_{01} in eine solche von der Concentration η_{02} zu schaffen, beträgt also:

$$\delta A = \delta S \,.\, RT \log \frac{\eta_{02}}{\eta_{01}}.$$

Wenn ein Strom von der Stärke J *diese Arbeit* in der Zeit δt leistet, so muss die Wärmeproduction in dem ganzen Stromkreise deshalb um den äquivalenten Betrag kleiner sein, d. h. die gesamte elektromotorische Kraft des Stromkreises sich um den Betrag

$$E = -\frac{1}{J} \cdot \frac{\delta A}{\delta t}$$

ändern. Diese gegenelektromotorische Kraft E ist nun nach Gleichung (a) bekannt, man hat also

$$\delta A = - JE \,.\, \delta t = JBT \,.\, \frac{v-u}{u+v} \log \frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} \delta t = \delta S \,.\, RT \,.\log \frac{\eta_{02}}{\eta_{01}}$$

und erhält endlich

$$\text{(c)} \qquad \delta S = \frac{B}{R} \cdot \frac{v-u}{u+v} \cdot J \delta t.$$

Diese Gleichung entspricht dem Hittorf'schen Gesetze. Sie giebt an, dass die von dem Strome pro Secunde überführte

1) R (im Folgenden) ist gleichbedeutend mit $2R$ bei Nernst.

Menge des Elektrolyten (in Grammäquivalent) nur von der Stromstärke und von der Differenz der Hittorf'schen Ueberführungszahlen

$$n = \frac{v}{u + v} \quad \text{und} \quad (1 - n) = \frac{u}{u + v},$$

nicht aber von dem Concentrationsgefälle abhängt.

Die Constante B / R muss also den Wert haben:

$$\text{(c')} \qquad \frac{B}{R} = \tfrac{1}{2} \nu,$$

worin ν das *elektrolytische Aequivalent* ist ($\nu = 0{,}00001036$ Grammäquivalente pro 1 Ampèresecunde). Wenn nämlich 1 Grammäquivalent elektrolysirt wird, so verliert jeder Elektrodenraum deshalb $^1/_2$ Grammäquivalent.[1]) Ferner werden aber $\frac{1}{2}(v - u)/(u + v)$ Grammäquivalent des Salzes aus dem Anodenraum in den Kathodenraum überführt. Der Anodenraum verliert also im Ganzen $u/(u + v)$, der Kathodenraum $v/(u + v)$ Grammäquivalente des Elektrolyten.

III. Capitel.

Wirkung der Quellen der elektrischen Kraft.

§ 19. *Wirkung der elektrischen Quellen.* Bei einer theoretischen Untersuchung über die *Kathodenstrahlen*[2]) habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass *die Quellen und Sinkstellen der elektrischen Kraft eine Veränderung des Mediums bewirken können,* und zwar ändert sich der Zustand σ der verdünnten Luft mit einer Geschwindigkeit, welche der Laplace'schen Function des Vectors $\sigma X'$, $\sigma Y'$, $\sigma Z'$ proportional ist:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \text{const.} \left(\frac{\partial \sigma X'}{\partial x} + \frac{\partial \sigma Y'}{\partial y} + \frac{\partial \sigma Z'}{\partial z} \right).$$

Schon damals vermutete ich, dass diese Erscheinung nicht auf die verdünnte Luft beschränkt sein dürfte. Thatsächlich bemerkt man die specifische Wirkung der elektrischen Quell- und Sinkstellen auch in allen *Leitern*, sowohl in Metallen, als in Elektrolyten.

---

1) Vgl. hierüber § 20.

2) G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **104.** p. 747. 1895; Wied. Ann. **57.** p. 147. 1896.

In homogenen Leitern kann man diese Wirkung freilich nicht so deutlich erhalten, deshalb, weil man in ihnen stationäre Quellstellen der elektrischen Kraft nicht herstellen kann. Wenn jedoch ein stationärer Strom durch die Grenzfläche zweier verschiedener Leiter fliesst, so erfüllt dort zwar der elektrische Vector $\varkappa X$, $\varkappa Y$, $\varkappa Z$, aber nicht der elektrische Vector $\sigma X'$, $\sigma Y'$, $\sigma Z'$ die Laplace'sche Gleichung, und es tritt dort je nach der Richtung des Stromes und der Natur der beiden Leiter eine *Quellfläche oder Sinkfläche* dieses letzteren Vectors auf. Thatsächlich bemerkt man an allen solchen stationär durchströmten Grenzflächen zweier Leiter energische *Veränderungen des Mediums*, deren Geschwindigkeit der ersten Potenz der Stromstärke proportional ist, und zwar treten 1. in der Grenzfläche zweier Leiter die Peltier'schen Wärmemengen, 2. in der Grenzfläche eines Metalles und eines Elektrolyten die elektrolytischen Producte, und 3. in einem inhomogenen Elektrolyten Concentrationsänderungen zufolge der elektrischen Diffusion auf.

Diese drei Erscheinungen stehen also in einem *wesentlichen* Zusammenhange mit den *Kathodenstrahlen*, obwohl letztere ein so viel rascher verlaufendes Phänomen sind. Alle diese Erscheinungen werden bestimmt durch die specifische Wirkung der elektrischen Quellen, scalare Eigenschaften des Mediums der Zeit proportional zu verändern.

Ferner besteht aber auch eine *bloss formale* Analogie dieser Wirkung der elektrischen Quellen mit der *Continuitätsgleichung* der Hydrodynamik compressibler Flüssigkeiten. Wenn in einer solchen Quell-, respective Sinkstellen der Geschwindigkeit vorhanden sind, so findet an diesen Stellen eine der Zeit proportionale Aenderung (der Dichte) des Mediums statt. Zufolge dieser formalen Analogie der oben angegebenen specifischen Wirkung der elektrischen Quellen mit dem Hauptgesetze der Strömung compressibler Flüssigkeiten kann man die angeführten vier elektrischen Erscheinungen auf *hypothetische Strömungen* von Eigenschaften oder Eigenschaftscomplexen in anschaulicher und *formal* richtiger Weise zurückführen, welche Strömungen dann mit einer überall dem elektrischen Vector $\sigma X'$, $\sigma Y'$, $\sigma Z'$ proportionalen Geschwindigkeit erfolgend gedacht werden müssen.

So durfte Kohlrausch das Peltier'sche Phänomen auf eine dem elektrischen Strome proportionale *Strömung der Wärme* zurückführen, Arrhenius und seine Vorgänger die elektrolytischen Ausscheidungen durch zwei entgegengesetzte *Strömungen der Ionen* erklären, endlich Hittorf die von ihm beobachteten Concentrationsänderungen als eine *Ueberführung* des Elektrolyten durch den Strom auffassen.

Diese Art der Darstellung der oben angenommenen specifischen Wirkung der elektrischen Quell- und Sinkstellen wird sogar vorgezogen werden, obgleich sie ein wenig *mehr aussagt* als nötig ist, um die Beobachtungen vollkommen zu beschreiben, und zwar wird sie deshalb vorgezogen werden, weil die Producte der Wirkung der elektrischen Quellen, welche an der Grenzfläche zweier durchströmter Leiter auftreten, oft ponderable Substanzen sind.

§ 20. *Vorläufige Mitteilung einer neuen Theorie der Elektrolyse.* Die im vorigen Paragraph angenommene specifische Wirkung der elektrischen Quellen führt mit Notwendigkeit zu einer wesentlich neuen Auffassung der *Elektrolyse.* Unmöglich kann das Auftreten des Anions, respective Kations eine *directe* Wirkung der an den Elektrodenflächen vorhandenen elektrischen Quellen sein, es gäbe sonst meiner Auffassung nach so viel voneinander specifisch verschiedene Wirkungen dieser elektrischen Quellen, als es verschiedene Ionen giebt.

Ich glaube vielmehr, dass die *Elektrolyse ganz allgemein in nichts anderem besteht, als in dem Auftreten von Sauerstoff an der Anode und dem gleichzeitigen Verschwinden der gleichen Menge Sauerstoff an der Kathode.*

Ein Strom von 1 Ampère producirt pro Secunde 0,000 010 36 Grammäquivalent *Sauerstoff* an der Anode und consumirt ebenso viel Sauerstoff an der Kathode, gleichgültig welche Natur die leitende Flüssigkeit hat, wenn sie nur nicht metallisch ist.

Die Elektrolyse verdient hiernach ihren Namen nicht, sie ist *keine Zersetzung* durch den Strom. Die Zerlegung des Elektrolyten in das Anion und Kation ist eine *secundäre, rein chemische Reaction* des durch die elektrischen Quellen an der Anode, beziehungsweise Kathode producirten, beziehungsweise consumirten *Sauerstoffs.*

Besonders wichtig ist die Anwendung dieser Theorie auf die Elektrolyse der Salze der Halogene Cl, Br, J.

Mit der Prüfung dieser neuen Theorie bin ich gegenwärtig beschäftigt. Hier beschränken wir uns auf die Betrachtung der specifischen Wirkung der elektrischen Quell- und Sinkstellen im *Innern* inhomogener elektrolytischer Lösungen.

§ 21. *Wirkung der Quellen des Vectors $\eta_0 X'$, $\eta_0 Y'$, $\eta_0 Z'$ im Innern von Lösungen.* Die specifische Aenderung des Mediums, welche die elektrischen Quellen nach dem im § 19 ausgesprochenen Principe bewirken, besteht in einer Aenderung der Concentration η_0.

Es gilt das Gesetz:

$$\text{(II)} \qquad \frac{\partial \eta_0}{\partial t} = K\left(\frac{\partial \eta_0 X'}{\partial x} + \frac{\partial \eta_0 Y'}{\partial y} + \frac{\partial \eta_0 Z'}{\partial z}\right),$$

worin X' Y' Z' die elektrische Kraft und K eine von der Natur des gelösten Stoffs abhängende Constante ist.

§ 22. *Die gewöhnliche Diffusion.* Die nach Gleichung (II) durch elektrische Wirkungen hervorgerufenen Aenderungen $\partial \eta_0 / \partial t$ der Concentration werden überdeckt durch die Concentrationsänderung, welche die *gewöhnliche Diffusion* bewirkt.

Diese Diffusion und alle anderen langsamen Ausgleichsvorgänge (Druckausgleich in Flüssigkeiten mit grossem Reibungscoefficienten, Potentialausgleich in Halbleitern, Temperaturausgleich etc.) folgen bekanntlich Gesetzen von *gleicher Form.* Zwischen dem Coefficienten der inneren Reibung, der Wärmeleitungsfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit bestehen ferner für verwandte Stoffe annähernde Proportionalgleichungen.

Uns interessirt hier die von Coleman, Long, R. Lenz und anderen untersuchte Beziehung, dass der *Diffusionscoefficient* der Salzlösungen der Leitfähigkeit $(u + v)$ ihrer Normallösungen annähernd proportional ist.

Man darf annehmen, dass der Diffusionscoefficient sehr verdünnter elektrolytischer Lösungen von der Concentration η_0 unabhängig ist. Das Diffusionsgesetz lautet hiernach:

$$\text{(III)} \qquad \frac{\partial \eta_0}{\partial t} = - K_1 (u + v)\left(\frac{\partial^2 \eta_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial z^2}\right),$$

worin K_1 eine von der Natur des Elektrolyten unabhängige, jedoch mit der Temperatur wachsende Constante ist.

Es würde sich empfehlen, das Gesetz (III) einer genaueren ·üfung zu unterwerfen für jene Salze, welche die Bedingung = v erfüllen, z. B. Kaliumchlorid, Rubidiumjodid, Natrium-ıorid, Lithiumacetat, Silberchlorat etc., weil bei diesen nach ərnst die elektrische Diffusion nicht störend wirkt.

In Fig. 2 sind die Diffusionscoefficienten der Elektrolyte i ca. 10° C., als Function der Summe der Kohlrausch'schen

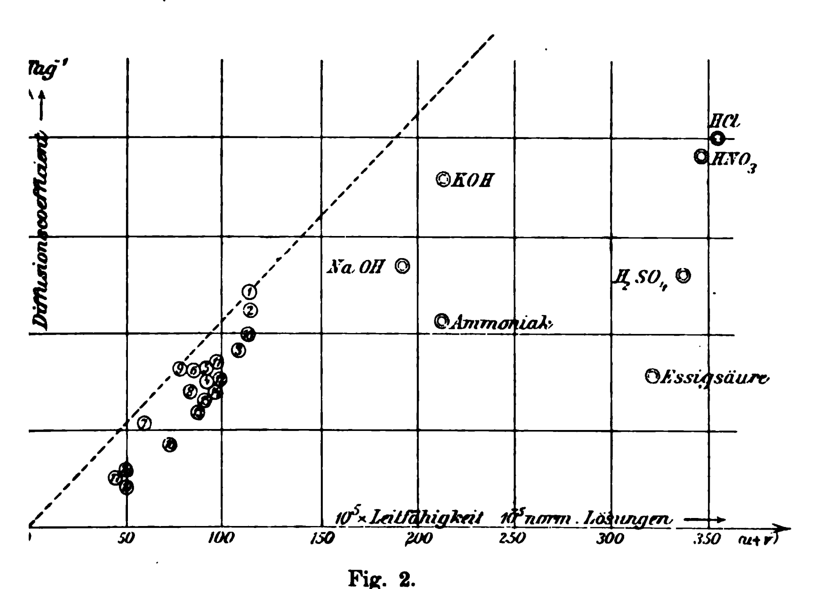


Fig. 2.

1. KCl.	5. NaJ.	9. LiJ.	13. Na_2SO_4.	17. $CuSO_4$.
2. KJ.	6. $NaNO_3$.	10. NH_4Cl.	14. $CaCl_2$.	18. $ZnSO_4$.
3. KNO_3.	7. $NaC_2H_3O_2$.	11. $AgNO_3$.	15. $BaCl_2$.	19. $MgSO_4$.
4. NaCl.	8. LiCl.	12. K_2SO_4.	16. $CuCl_2$.	

ıefficienten ($u + v$) dargestellt. Die Werte der letzteren Coeffi-ınten beziehen sich auf 18° C. Die Fig. 2 ist geeignet, die cherheit der Gleichung (III) abzuschätzen. Die Diffusions-efficienten sind wirklich mit einiger Annäherung dem Werte + v) proportional, da sie ungefähr auf einer Geraden liegen, ılche durch den Nullpunkt geht. Sie zeigen jedoch Ab-ıichungen nach unten hin, welche am stärksten sind für ə *Säuren* und *Laugen.* Es ist die Idee von Nernst, dass əse Abweichung *elektrische* Ursache hat, weil sie am grössten für jene Stoffe, für welche ($u - v$) den grössten Wert hat.

§ 23. *Deductionen.* d) *Das Hittorf'sche Ueberführungsgesetz.* Es wurde zwar bereits in § 18 das Hittorf'sche Gesetz mit Hülfe des *Energieprincipes* aus der elektromotorischen Kraft der Concentrationsgefälle abgeleitet. Doch ist hiermit das Erklärungsbedürfnis nicht befriedigt. Denn aus dem Energieprincip kann man zwar die Grösse der neu auftretenden Energie, aber nicht deren Wesen bestimmen. Man muss erst wissen, dass der Strom wirklich den Elektrolyten transportirt[1]) und sonst keine Energieverwandlung bewirkt, dann kann man nach § 18 die quantitative Form des Hittorf'schen Gesetzes ableiten. Es handelt sich also noch um die Angabe der Ursache, warum der Strom den Elektrolyten transportirt. Diese Ursache ist in Gleichung (II), § 21 ausgesprochen.

Setzen wir in Gleichung (II) den Wert (b) aus § 17 für die elektrische Kraft X' ein, so ergiebt sich:

$$(\mathrm{II}') \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \eta_0}{\partial t} &= K\left(\frac{\partial \eta_0 X_0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_0 Y_0}{\partial y} + \frac{\partial \eta_0 Z_0}{\partial z}\right) \\ &\quad + K B T \frac{u - v}{u + v}\left(\frac{\partial^2 \eta_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial z^2}\right). \end{aligned} \right.$$

Die Indices 0 bedeuten nichts anderes, als dass sich die Grössen auf das *Innere* der inhomogenen Lösung beziehen. Die durch *elektrische* Wirkungen bestimmte Concentrationsänderung $\partial \eta_0 / \partial t$ setzt sich also aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil ist Null, falls der Strom Null ist, weil der Vector $X_0 Y_0 Z_0$ dann nach § 17 gleich Null ist. Der zweite Teil stellt also die bereits im stromlosen Zustande eintretende elektrische Diffusion dar.

Betrachten wir zunächst die Wirkung der Quellen des Vectors $\eta_0 X_0$, $\eta_0 Y_0$, $\eta_0 Z_0$ für sich. Diese ist nach Gleichung (II'):

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial t} = K\left(\frac{\partial \eta_0 X_0}{\partial x} + \frac{\partial \eta_0 Y_0}{\partial y} + \frac{\partial \eta_0 Z_0}{\partial z}\right).$$

Nun erfüllt dieser Vector allerdings oft die Laplace'sche Gleichung, sodass also

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial t} = 0$$

1) Nach der Ionentheorie soll ja überhaupt nicht der unzersetzte Elektrolyt nach einer Richtung, sondern die gelösten Ionen nach entgegengesetzten Richtungen vom Strome transportirt werden.

wird. Doch tritt dies auch im stationären Falle *nicht* ein, wenn der Elektrolyt chemisch ungleichartig ist, z. B. in der Uebergangsschicht der Lösung eines Salzes in die Lösung eines anderen Salzes, oder an der Grenze eines Elektrolyten gegen den metallischen Leiter. Es hat also Berechtigung, wenn wir obige Gleichung dahin deuten, dass in der Richtung x in der Zeit δt durch die Querschnittseinheit eine Salzmenge δS_x fliesst, welche dem Vector $-\eta_0 X_0$ proportional ist, und ebenso für jede andere Richtung:

$$\delta S_x = - K . \eta_0 X_0 \delta t .$$

Wenn wir diese Gleichung auch für den stationären Fall gelten lassen und auch für den chemisch gleichartigen Elektrolyten, für welchen die Stromdichte

$$J_x = \eta_0 (u + v) X_0$$

ist, so erhalten wir

$$\delta S_x = - \frac{K}{u + v} . J_x \delta t ,$$

d. i. das Hittorf'sche Ueberführungsgesetz. Den quantitativen Wert der Constanten dieses Gesetzes kennen wir bereits aus § 18, Gleichung (c) und (c'). Durch den Vergleich ergiebt sich der *Wert der Constanten* K *der Gleichung* (II):

$$K = \frac{1}{2} v (u - v) . \tag{d}$$

§ 24. *Deductionen.* e) *Das Nernst'sche Gesetz der elektrolytischen Diffusion.* Betrachten wir hingegen den zweiten Teil der Concentrationsänderung, welcher nach Gleichung (II') durch die Quellen der im stromlosen Zustande vorhandenen elektrischen Kraft $\eta_0 X'$, $\eta_0 Y'$, $\eta_0 Z'$ bewirkt wird, so haben wir unter Berücksichtigung von (d):

$$\frac{\partial \eta_0}{\partial t} = \frac{1}{2} v B T \frac{(u - v)^2}{(u + v)} \left(\frac{\partial^2 \eta_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial z^2} \right) . \tag{II''}$$

Dass hier $(u - v)$ im Quadrat erscheint, stimmt damit überein, dass die Abweichung der *Säuren* und *Laugen* von dem Gesetze III (vgl. Fig. 2) den gleichen Sinn hat, obwohl $(u - v)$ für Säuren positiv, für Laugen negativ ist.

Unter der Voraussetzung, dass das Gesetz III gilt und dass die Constante K_1 den Wert

$$K_1 = \frac{1}{2} v B T$$

hat, was freilich *sehr* zweifelhaft ist, kann man die durch gewöhnliche Diffusion bewirkte Concentrationsänderung in der Form schreiben:

$$\text{(III')} \qquad \frac{\partial \eta_0}{\partial t} = - \frac{1}{2} v B T (u + v) \left(\frac{\partial^2 \eta_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial z^2} \right).$$

Addirt man die beiden Concentrationsänderungen (II'') und (III'), wobei noch die Beziehung (c'), § 18, berücksichtigt werden kann, so erhält man die ganze durch die elektrische und die gewöhnliche Diffusion bewirkte Concentrationsänderung:

$$\text{(e)} \qquad \frac{\partial \eta_0}{\partial t} = - v^2 R T . \frac{u v}{u + v} \left(\frac{\partial^2 \eta_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta_0}{\partial z_2} \right),$$

d. i. die Nernst'sche Form für den Diffusionscoefficienten elektrolytischer Lösungen, welche jedoch ebenso wie die Gleichung (III), § 22, vorläufig nur in den Hauptzügen verlässlich ist.

IV. Capitel.

Der osmotische Druck.

§ 25. *Die Oberflächenspannungsreihe.* Schon Laplace nahm an, dass auch an *ebenen* Flüssigkeitsoberflächen eine beträchtliche *Oberflächenspannung* K vorhanden ist. Dieser möchte ich noch eine *weitaus höhere Bedeutung* beilegen, als dies bisher geschehen ist.

Schichtet man in einem U-Rohre mit zwei *weiten* Schenkeln zwei verschiedene Flüssigkeiten übereinander, so stellen sich die Niveauhöhen nach Maassgabe der specifischen Gewichte ein. Man erkennt dabei keinen Einfluss der Oberflächenspannung K. Ist eine Spannung *ebener* Oberflächen also überhaupt vorhanden, so ist sie an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten gleich der algebraischen Summe der Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeiten gegen Luft.

Hieraus folgt: *Die Oberflächenspannung K ebener Grenzflächen bestimmt sich durch die Differenz zweier Grössen K_1 und K_2, von welchen jede nur von der Natur eines der beiden Stoffe abhängt, welche sich berühren.*

Dieses Gesetz lässt sich für die Grenzflächen beliebiger
offe (fester, flüssiger und gasförmiger) aufrecht erhalten, ist
rigens selbstverständlich und allgemein angenommen. Uns
eressiren hauptsächlich die *Ausnahmen* von diesem Gesetze,
von jedoch erst weiter unten die Rede sein soll.

Man erkennt leicht die formale Aehnlichkeit dieses Ge-
zes mit dem Gesetze der elektromotorischen Spannungsreihe
· Metalle.

§ 26. *Identität der Spannung ebener Oberflächen, des Gas-
uckes und des osmotischen Druckes.* Da es nur auf die Diffe-
nzen der den verschiedenen Stoffen zugehörigen Constanten K_1
d K_2 ankommt, so können wir diese Constante für das Va-
um *gleich Null* setzen. Fragen wir, wie gross dann die Con-
nte K_1 für Quecksilber ist, so können wir darüber bekannt-
h keine experimentelle Entscheidung treffen, obwohl sie doch
nen ganz bestimmten Wert besitzen muss, der auch bereits
f theoretischem Wege zu ermitteln versucht wurde. Ebenso
nnen wir die Constante K_1 weder für irgend eine andere
üssigkeit, noch für einen festen Körper direct bestimmen.

Gebrauchen wir nun aber irgend ein Flüssigkeitsmano-
eter (oder auch ein Aneroid), so können wir uns sofort über-
ugen, dass die Constanten K_1 sämtlicher Gase einfach jene
össen sind, welche man *Gasdrucke* nennt, und welche durch
e Gasdichte und Temperatur in der bekannten Weise be-
mmt sind.

*Der Gasdruck ist nur eine Teilerscheinung der Spannung K
ener Oberflächen.* Er kann von ihr nicht getrennt werden,
nn man sich nicht von hypothetischen Vorstellungen be-
mmen lassen will. Das Gleiche gilt von dem *osmotischen
ucke.*

Eine Möglichkeit, die Constanten K_1 auch für *Flüssig-
iten* experimentell zu bestimmen, würde z. B. dann vorhanden
n, wenn es richtig wäre, dass die Oberflächenspannung einer
üssigkeit in einer *unendlich dünnen Capillare nicht negativ
endlich*, sondern gleich *Null* ist, was ich zwar vermute, aber
cht bestimmt behaupten will. In diesem immerhin möglichen
lle würde sich zeigen, dass die capillare Steighöhe bei Ab-
hme des Durchmessers der Capillare nicht bis ins Unend-
he steigt, *sondern sich einem Grenzwerte nähert.* Der Druck

der bei diesem Grenzwerte der capillaren Steighöhe gehobenen Flüssigkeitssäule ist dann nichts anderes als die Constante K_1, d. h. die Spannung einer ebenen Oberfläche dieser Flüssigkeit (bezogen auf $K_2 = 0$ für das Vacuum).

§ 27. *Capillare Wirkung der Grenzringe.* Die Grenzringe, in welchen die Oberfläche einer benetzenden Flüssigkeit die Wand des Gefässes trifft, haben formal eine ähnliche Bedeutung wie die in Capitel I und II behandelten elektromotorischen Grenzringe. Sie bewirken eine Abweichung von dem Gesetze der Oberflächenspannungsreihe (§ 25), was unter anderem die capillaren Steighöhen und die Randwinkel erkennen lassen. Die in Capitel I und II begonnene Untersuchung der elektromotorischen Wirkung der Oberflächenschicht der Flüssigkeiten lässt sich vielleicht in ähnlicher Form auf die capillare Wirkung der Grenzringe, in welchen die Oberfläche einer Flüssigkeit die Wand des Gefässes trifft, wiederholen. Es scheint sogar ein *sachlicher* Zusammenhang zwischen diesen zwei Wirkungen jener Grenzringe, in welchen Kreuzgefälle vorhanden sind, zu bestehen. Es folgt dies aus den *elektrocapillaren* Erscheinungen, ferner aus manchen Beziehungen des osmotischen Druckes zu elektrolytischen Erscheinungen. Doch kann ich mich dieser Frage gegenwärtig nicht annehmen.

§ 28. *Die semipermeablen Membranen.* Eine weitere *Ausnahme* von dem Gesetze der Oberflächenspannungsreihe (§ 25) bilden die semipermeablen Grenzflächen zwischen zwei Flüssigkeiten, und ich halte es für die Wirkung dieses Umstandes, dass die *osmotische Niveaudifferenz* oder *Druckdifferenz* sich einstellt.

Die osmotische Druckdifferenz ist gleich der algebraischen Summe der drei Laplace'schen Constanten K (§ 25) der zwei Flüssigkeitsoberflächen und der semipermeablen Grenzfläche.

Würde ferner der Satz Geltung haben, dass die Laplace'sche Constante K für die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten gerade *Null* ist, wenn diese Grenzfläche eine *semipermeable Membran* ist, so wäre die osmotische Druckdifferenz gerade gleich der Differenz der beiden Constanten K_1 der zwei Flüssigkeiten (vgl. § 26, Schluss). Doch kann ich diese letztere, ganz einfache Beziehung *nicht bestimmt behaupten.*

§ 29. *Die van't Hoff'schen Gesetze des osmotischen Druckes.* Jene Componente der Oberflächenspannung K, welche man den *Gasdruck* nennt, zeigt bekanntlich ein sehr einfaches additives Verhalten. So ist der Gasdruck eines Gemisches von Gasen gleich der Summe der Gasdrucke der Bestandteile, sämtlich auf dasselbe Volumen bezogen. Für uns ist folgende einfach additive Beziehung von Wichtigkeit:

In eine ringförmig geschlossene Röhre (Fig. 3) sei eine Flüssigkeit bis zum Niveau $n_1 n_2$ eingefüllt, darüber ein beliebiges Gas. Nun bringt man bei $w w$ in dem Gase eine undurchlässige feste Querwand an; sodann bringt man bei $s s$ in der Flüssigkeit eine semipermeable Membran an. Beides stört das Gleichgewicht nicht.

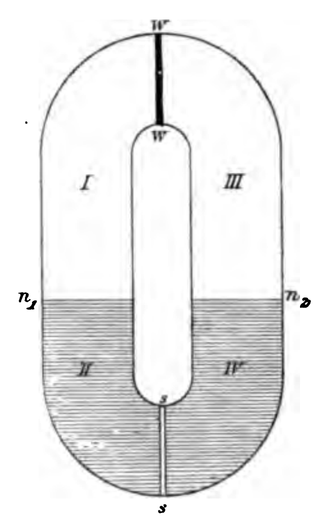


Fig. 3.

Nun vergase man irgend einen Stoff S (für welchen die Membran $s s$ nicht permeabel ist) in dem Raume III. Sofort ändert sich die Laplace'sche Constante K des Niveaus n_2 (anders ausgedrückt: es äussert sich der *Gasdruck* des Stoffes S), und es müsste die Flüssigkeit durch die Membran s aus dem Raume IV in den Raum II getrieben werden.

Wenn wir statt den Stoff S in dem Raume III zu vergasen, ihn in der Flüssigkeit des Raumes IV lösen, so ändert sich ebenfalls die Laplace'sche Constante K des Niveaus n_2 (anders ausgedrückt: es äussert sich der *osmotische Druck* des Stoffes S). Diese Aenderung hätte jedoch begreiflicherweise entgegengesetztes *Vorzeichen* wie die vorige, weil vorhin der Stoff S oberhalb, jetzt unterhalb des Niveaus n_2 verteilt ist. Es dringt jetzt das Lösungsmittel aus dem Raume II in den Raum IV und die *osmotische Niveaudifferenz* stellt sich ein.

Wenn man jedoch gleichzeitig den Stoff S in dem Raume III vergast und ihn in genau derselben Dichte und womöglich in derselben allotropen Modification in dem Raume IV löst, so ändert sich die Laplace'sche Constante K des Niveaus n_2

nicht, und das Gleichgewicht bleibt bestehen. Diese einfache Beziehung enthält das wichtige Gesetz, welches van't Hoff aus früheren Experimenten abgeleitet hat: dass der *osmotische Druck eines gelösten Stoffs gleich gross ist wie der Gasdruck desselben Stoffs bei derselben Dichte und Temperatur.*

Die Bedeutung dieses (an sich nur mühsam experimentell zu verwertenden Gesetzes) für die Chemie erkannte van't Hoff in der Beziehung zwischen dem osmotischen Drucke eines gelösten Stoffs und dem *Dampfdrucke des Lösungsmittels.* Es müssen bekanntlich die Dampfdrucke des Lösungsmittels zweier verschiedener Lösungen in demselben Lösungsmittel sich um einen Betrag unterscheiden, welcher genau gleich ist dem Bodendrucke der Dampfsäule von der Höhe der osmotischen Niveaudifferenz, sonst wäre ein perpetuum mobile möglich.

Mit Hülfe der Clausius'schen Gleichung kann man ausserdem diese Dampfdruckerniedrigungen durch die bequeme Beobachtung der Siedepunktserhöhungen, Gefrierpunktserniedrigung etc. bestimmen. Das von Raoult experimentell gefundene Gesetz der Dampfdruckerniedrigungen kann man in folgender Form aussprechen: Die Dampfdruckerniedrigung verhält sich zu dem ganzen Dampfdrucke des Lösungsmittels wie die wahre Dichte des gelösten Stoffs in der Lösung zu der wahren Dichte des Lösungsmittels, beide Dichten in Grammäquivalent pro Cubikcentimeter ausgedrückt.

Dieses Gesetz stimmt mit den von van't Hoff aufgestellten Gesetzen überein. Man kann also den *osmotischen Druck* eines gelösten Stoffes in *einwurfsfreier*, wenn auch nicht directer Weise aus der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung berechnen.

Hierbei hat sich gezeigt, dass der *osmotische Druck der sehr verdünnten elektrolytischen (Arrhenius) Lösungen doppelt* (seltener dreimal) *so gross* ist, als nach dem van't Hoff'schen Gesetze zu erwarten war. Dies veranlasste Arrhenius zu der Annahme, dass die Elektrolyten in verdünnter Lösung vollkommen *dissociirt* sind.

Dieser letzteren Annahme kann ich mich jedoch *nicht anschliessen.* Da bei Annahme dieser Dissociation auch eine Ursache angegeben werden muss, warum die Ionen doch nur

m stöchiometrischen Mengenverhältnisse auftreten, so ist man ;enötigt, auch die Arrhenius'sche elektrostatische Ladung der onen anzunehmen, was meiner Ansicht nach dem voraus-ichtlichen Entwickelungsgange der theoretischen Physik nicht ntspricht.

Die, wie ich glaube, wahre Ursache der *scheinbaren Ab-veichung des osmotischen Druckes* der verdünnten elektrolytischen ösungen von dem van't Hoff'schen Gesetze soll im Folgenden ingehend erörtert werden.

§ 30. *Das Gasvolumengesetz der chemischen Processe.* In iner Jugendarbeit[1]) bin ich zu einem Resultate gelangt, velches einer eingehenden Beachtung von Seite der theore-ischen Chemiker nicht unwert gewesen wäre.

Es ist dies der Satz: *Rein chemische Vorgänge ändern das Gasvolumen nicht.* Beziehen wir im Folgenden die Gasvolumen tets auf eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck, so können wir dieses neue Volumengesetz der chemischen Vorgänge in der Form aussprechen: *Das Gasvolumen des Ver-bindungsproductes AB ist* (für rein chemische Vorgänge) *stets leich der Summe der Gasvolumen der Bestandteile A und B,* nach ler Formel:

IV) 1 Volumen A + 1 Volumen B = 2 Volumen AB.

Die Molecularhypothese erfordert hingegen als das Gesetz ines einfachen chemischen Vorganges, dass das Gasvolumen les Verbindungsproductes höchstens gleich dem Gasvolumen ines der Bestandteile ist nach der Formel:

IV') 1 Volumen A + 1 Volumen B = 1 Volumen AB.

Zwischen diesen beiden einander widersprechenden Vo-umengesetzen (IV) und (IV') sollte man die Entscheidung icht vom Standpunkte der Molecularhypothese, sondern nur n der Hand der Thatsachen treffen.

§ 31. *Die Dimerie.* Das Gasvolumen der Verbindungs-producte ist thatsächlich sehr oft *kleiner,* jedoch in vielen Fällen so gross, als es das Gesetz (IV) verlangt, es ist also

1) Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend-physikalischer Grundlage. G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **101.** p. 487. 1892.

in letzteren Fällen *grösser*, doch in anderen Fällen so gross, als es das Gesetz (IV') verlangt.

Die Ursache, dass keines der beiden Gesetze ohne weiteres mit der Erfahrung übereinstimmt, liegt darin, dass das Volumengesetz der wahren chemischen Vorgänge in vielen Fällen *überdeckt* wird durch die Volumenänderungen, welche eintretende Dimerisirungen (bez. deren Umkehrung: die Monomerisirungen) bewirken, durch welche bekanntlich das Volumen eines Gases auf die Hälfte sinkt (bez. auf das Doppelte ansteigt).

Die Dimerie ist ein Vorgang, welcher zwischen den chemischen Vorgängen und der *Condensation* steht. Mit letzterer hat die Dimerie *alle* Merkmale gemeinsam, mit den chemischen Vorgängen nur die *Ganz*zahligkeit der Volumengesetze.

Die chemischen Producte dimerisiren häufig unmittelbar nach ihrer Entstehung, ebenso wie sie häufig condensiren. Est ist jedoch schwierig, die zweifellos oft vorkommenden Volumen- $\left\{\begin{array}{l}\text{Verkleinerungen}\\ \text{Vergrösserungen}\end{array}\right.$ auf $\left\{\begin{array}{l}\text{die Hälfte,}\\ \text{das Doppelte,}\end{array}\right.$ welche durch $\left\{\begin{array}{l}\text{Dimerisirung}\\ \text{Monomerisirung}\end{array}\right.$ veranlasst werden, als solche zu erkennen und von den wahren chemischen Vorgängen zu trennen. Daher kommt es, dass über das wahre Volumengesetz der chemischen Vorgänge überhaupt noch eine Discussion nötig ist.

§ 32. *Vergleich des neuen Volumengesetzes* (IV) *mit dem alten Volumengesetze* (IV'). Da das Volumen des Verbindungsproductes oft *kleiner* ausfällt, als es das neue Gesetz (IV) fordert, so ist es nötig, anzunehmen, dass das Verbindungsproduct oft sofort nach seiner Entstehung dimerisirt.

Als Beispiel diene das *Ammoniak*. Dieses hat nach dem neuen Systeme die Formel $[NH_2]$, wobei die eckige Klammer andeutet, dass es in dimerem Zustande befindlich ist. Das Ammoniak bildet sich hiernach aus dem natürlichen Stickstoffgase (neue Formel N) und Wasserstoffgase (neue Formel H) durch folgende Einzelprocesse:

$N + H = NH$	1 Volumen N + 1 Volumen H = 2 Volumen NH,
$NH + H = [NH_2]$.	2 Volumen NH + 2 Volumen H = 4 Volumen NH_2,
	4 Volumen NH_2 = 2 Volumen $[NH_2]$.

Im ganzen also ergiebt sich:

1 Volumen N + 3 Volumen H = 2 Volumen [NH_3].

Einfache Reactionen nach dem neuen Systeme sind bei-
elsweise:

Stickoxyd: 1 Volumen N + 1 Volumen O = 2 Volumen NO,
Salzsäure: 1 Volumen H + 1 Volumen Cl = 2 Volumen HCl.

Hier sind also die entstehenden Producte nicht dimer
d zeigt sich das reine Volumengesetz (IV). Thatsächlich
den Stickoxyd und Salzsäure bei so niedriger Temperatur,
ss nicht zu erwarten ist, dass sie bei gewöhnlicher Tempe-
;ur noch in dimerem Zustande sich befinden.

Anders bei folgenden Processen:

chwefelchlorür: 1 Volumen S + 1 Volumen Cl = 1 Volumen [SCl],
}uecksilberjodid: 1 Volumen Hg + 1 Volumen J = 1 Volumen [HgJ],
'admiumchlorid: 1 Volumen Cd + 1 Volumen Cl = 1 Volumen [CdCl].

Diese Verbindungen sollen also nur in dimerem Zustande
kannt sein, und thatsächlich sind es hochsiedende Stoffe.

Die Annahme der Dimerisirung des Verbindungsproductes,
lche nach dem neuen Volumengesetze (IV) oft notwendig
d immer hinreichend ist, ist stets eine ganz zulässige und
türliche. Das durch das Gesetz (IV) bedingte neue chemische
stem würde viel einfachere und natürlichere Formeln als
; jetzt gebräuchlichen bedingen.

Vergleichen wir hiermit das von der Molecularhypothese
forderte Volumengesetz (IV').

Dasselbe stimmt für die einfachen Verbindungen HCl,
) etc. *nicht*, was man seit Gay-Lussac wusste. Sonst
nnte man wenig Dampfdichten von Elementen und konnte
shalb das Gasvolumengesetz (IV') nicht controliren.

1. Als nun Dumas die Dampfdichten zahlreicher Ele-
nte bestimmte, ergaben sich fast alle *doppelt* so gross, als
n thatsächlich nach dem Volumengesetze (IV') erwartet
tte, und es bedurfte der unnatürlichen Avogadro'schen

Hypothese (dass gewöhnlicher Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff in *dimerem* Zustande bekannt sind, in *monomerem* aber in Verbindungen eingehen), um den Widerspruch zu beseitigen. Die Dampfdichten aller Elemente stimmen hingegen mit dem Volumengesetze (IV) ohne Zusatzhypothese überein.

2. Als man dann die Dampfdichten höherer Verbindungen, des *Salmiaks*, *Chloralhydrats* etc. bestimmte, ergaben sie sich fast sämtlich *halb* so gross, als sie nach dem Gesetze (IV'), d. h. wieder gerade so gross, wie sie nach dem Gesetze (IV) sein sollen. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, hält man diese Dämpfe für *dissociirte* Verbindungen. Es bedeutet dies beinahe eine contradictio in adjecto. Denn der Salmiakdampf ist nach Deville noch bei einer weit *höheren* Temperatur *beständig* als der Zersetzungstemperatur des Ammoniaks; dem Dampfe des Chloralhydrates kann man durch schwache Trockenmittel kein Wasser entziehen etc.

3. Als endlich durch Raoult und van't Hoff die *osmotischen Drucke* der verdünnten elektrolytischen Lösungen bekannt wurden, ergaben sie sich wieder fast sämtlich *doppelt* so gross, als man trotz aller üblen Erfahrungen mit dem Volumengesetz (IV') erwartet hatte. Hier musste Arrhenius mit der Hypothese der elektrolytischen *Dissociation* über den Widerspruch helfen.

Ich zweifle sonach nicht, dass das von mir aufgestellte Volumengesetz (IV) das richtige ist, und dass das alte Volumengesetz (IV') unhaltbar ist. Man müsste geradezu sanguinische Hoffnungen in Bezug auf die wahre Existenz der Atome haben, um das neue Volumengesetz (IV) a limine abzulehnen.

§ 33. *Dimerie der Elektrolyten in concentrirten Lösungen.* Die verdünnten Lösungen der Elektrolyten zeigen den nach dem neuen Volumengesetze (IV) zu erwartenden *normalen osmotischen Druck.*

In verdünnter Lösung stellen sonach die Elektrolyten ganz einfache *monomere Verbindungen* zweier Bestandteile vor, von welchen der eine oxydirbar, der andere reducirbar ist.

In concentrirteren Lösungen wird der osmotische Druck *kleiner*, als ihn das Gesetz (IV) fordert, weil ein Bruchteil des Elektrolyten in der *dimeren* Modification auftritt, welche so

'enig leitungsfähig ist wie die meisten anderen Stoffe, z. B. rganische Stoffe.

Von der Arrhenius'schen Theorie acceptire ich also mmerhin die wichtige Bemerkung, dass der Elektrolyt in conentrirteren Lösungen in zwei verschiedenen Modificationen orhanden ist, von welchen in verdünnten Lösungen jene orwiegt, deren osmotischer Druck doppelt so gross ist, als nan erwartet hatte, und welche allein leitungsfähig und lektrolysirbar ist.

(Eingegangen 13. October 1900.)

---

3. *Ueber das Dupré-Rankine'sche Dampfspannungsgesetz;*
von Paul Juliusburger.

(Auszug aus der gleichnamigen Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Im Folgenden habe ich mir die Aufgabe gestellt, die unter dem Namen der Dupré-Rankine'schen bekannte Dampfspannungsformel zum Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung zu machen, das Maass ihrer theoretischen Berechtigung und ihre Anwendbarkeit auf möglichst viele Substanzen innerhalb möglichst weiter Temperaturgrenzen zu prüfen. Dieses Gesetz ist zwar nicht gleichzeitig, aber doch zweifellos selbstständig von einer grösseren Zahl von Forschern gefunden und von zum Teil ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus, auf verschiedenen Wegen entwickelt und bewiesen worden. Aus diesem Grunde schien mir die Rankine'sche Formel ein ganz besonderes Interesse zu bieten.

A. Das Gesetz in der Theorie.

Zur Ableitung eines Gesetzes macht Rankine[1]) die Annahme, dass sich die Gesamtwärme des Dampfes λ als eine Function der Temperatur darstellen lasse von der Form

$$J b + J C_p T,$$

worin J das mechanische Wärmeäquivalent, C_p die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Druck, T die absolute Temperatur und b eine Constante. Diesen Ausdruck für die Gesamtwärme setzt er gleich der Summe von Flüssigkeits- und Verdampfungswärme:

$$J b + J C_p T = J \int_0^T c\, d T + T \frac{d P}{d T} (s - \sigma)$$

(c specifische Wärme der Flüssigkeit, s specifisches Volumen des Dampfes, σ specifisches Volumen der Flüssigkeit). Indem

---

1) Rankine, Phil. Mag. (4) 31. p. 200. 1866.

nun hierin σ gegen s vernachlässigt und s nach dem ariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz durch den Wert

$$\frac{RT}{P} = \frac{J(C_p - C_v)\,T}{P}$$

setzt und diesen in die Formel einführt, erhält er die Dif-entialgleichung

$$\frac{dP}{P} = \frac{b}{C_p - C_v}\frac{dT}{T^2} + \frac{C_p}{C_p - C_v}\frac{dT}{T} - \frac{1}{C_p - C_v}\frac{dT}{T^2}\int_0^T c\,dT,$$

e integrabel ist, vorausgesetzt, dass C_p und c als constant trachtet werden dürfen, und die Beziehung liefert:

$$\log P = a - \frac{b}{C_p - C_v}\frac{1}{T} - \frac{c - C_p}{C_p - C_v}\log T$$

er

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T,$$

$$A = a,$$

$$B = \frac{b}{C_p - C_v},$$

$$C = \frac{c - C_p}{C_p - C_v}.$$

Dies der allgemeine Ausdruck des Rankine'schen Ge-tzes. Die einschränkenden Annahmen und Vernachlässigungen, e Rankine bei der Ableitung seines Gesetzes macht, sind mnach folgende:

1. Die Voraussetzung eines linearen Zusammenhanges rischen der Gesamtwärme des Dampfes und der Temperatur.

2. Die Vernachlässigung von σ gegen s. Diese, zulässig r geringe Drucke und niedere Temperaturen, wird unstatt-ft bei höheren Temperaturen, da der Ausdehnungscoefficient r Flüssigkeiten mit steigender Temperatur zunimmt, während r Compressibilitätscoefficient annähernd constant bleibt. ährend also s abnimmt, wächst σ.

3. Die Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen esetzes, welches doch nur für sehr dünne Dämpfe mit ge-gender Annäherung zutrifft.

4. und 5. Die Annahme der Constanz der specifischen ärmen c und C_p.

Der Gedankengang Dupré's[1]), der wenige Jahre nach Rankine, aber offenbar unabhängig von ihm die gleiche Beziehung aufstellt, ist ein ganz ähnlicher. Nur geht er nicht, wie Rankine, von der Gleichung für die Gesamtwärme des Dampfes aus, sondern von der für die Verdampfungswärme und setzt diese gleich einer linearen Function der Temperatur, aber zum Unterschied von Rankine, einer Function mit zwei unbestimmten Constanten. Er setzt also unter Anwendung des Mariotte'schen Satzes und Vernachlässigung von σ gegen s folgendermaassen an:

$$\alpha + \beta t = \frac{R}{J} \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} (273 + t)^2.$$

(Er misst die Temperatur in Celsiusgraden.) Division durch $(273 + t)^2$ und Separation der Variabeln führt dann auf die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{P} = \frac{\alpha J}{R} \cdot \frac{dt}{(273 + t)^2} + \frac{\beta J}{R} \frac{t\,dt}{(273 + t)^2},$$

deren Lösung nach Zusammenfassung der constanten Grössen die Form annimmt

$$\log \frac{P}{P_0} = \beta \frac{t}{273 + t} - \alpha \log \frac{273 + t}{273}$$

(worin P_0 der Druck des gesättigten Dampfes bei 0°).

Diese Gleichung ist, wie man leicht erkennt, identisch mit dem Rankine'schen Ausdruck

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T,$$

wenn man

$$t = T - 273$$

$$\log P_0 + \beta + \alpha \log 273 = A,$$

$$273 \beta = B,$$

$$\alpha = C$$

setzt.

Auf *einen* Unterschied nur ist hier aufmerksam zu machen, den die beiden Formeln trotz ihres äusserlich gleichen Baues zeigen:

Die Dupré'sche Formel enthält drei unbestimmte aus drei Beobachtungen zu eruirende Constanten. Die Rankine'-

1) Dupré, Théorie mécanique de la chaleur p. 96.

sche deren nur zwei, die dritte, C, hat für jede Substanz einen durch ihre thermischen Eigenschaften von vornherein bestimmten Wert, sie ist gegeben, sobald die Werte für die specifische Wärme der Flüssigkeit und des Dampfes bekannt sind; denn es ist nach Rankine

$$C = \frac{c - C_p}{C_p - C_v}.$$

Die drei Constanten nach der Dupré'schen Ableitung dagegen sind einer physikalischen Deutung nicht fähig. Diese Abweichung der beiden Formeln voneinander resultirt aus der umstehend angegebenen Verschiedenheit der ersten vereinfachenden Annahme. Es erscheint bisher fast nur die Dupré'sche Herleitung und Fassung des Gesetzes bekannt geworden zu sein; wenigstens haben diejenigen Forscher, welche die Formel zur Berechnung grösserer Beobachtungsreihen benutzt haben, sie stets als Gleichung mit drei unbestimmten Constanten betrachtet. Barus[1]) hat sogar zu beweisen versucht, dass die Constante C für alle Körper denselben Wert habe, nach der Rankine'schen Auffassung, wie wir gesehen haben, jedenfalls zu Unrecht.

Ueberlegungen ganz anderer Art haben sodann Guldberg[2]) auf eine Formel geführt, die sogar bis auf die physikalische Bedeutung der Constanten mit der Rankine'schen übereinstimmt. Er denkt sich in einem ersten Process die Gewichtseinheit der Flüssigkeit bei T_0 im Vacuum verdampft und den Dampf bei constantem Volumen von T_0 auf T erwärmt. Dem entspricht, da äussere Arbeit nicht geleistet wurde, eine Vermehrung der inneren Energie von der Form $r_i + U - U_0$, wenn r_i die innere Verdampfungswärme bei T_0 und $U - U_0$ der Zuwachs der inneren Energie des Dampfes bei Erwärmung von T_0 auf T ist. Bei dem zweiten Process, bei welchem die Flüssigkeit erst von T_0 auf T erwärmt und dann bei T, wiederum ohne äussere Arbeitsleistung, in Dampf verwandelt wird, ist in analoger Bezeichnungsweise die Zu-

1) C. Barus, Phil. Mag. (5) **29.** p. 141. 1890.

2) C. M. Guldberg, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure **12.** p. 676. 1868; vgl. auch F. Kolácek, Wied. Ann. **17.** p. 38. 1882 und H. Hertz, Wied. Ann. **13.** p. 198. 1881.

nahme der inneren Energie $u - u_0 + r_i'$. Da Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen derselbe ist, so muss

$$r_i + U - U_0 = u - u_0 + r_i'$$

sein oder für eine unendlich kleine Zustandsänderung

$$d r_i = d\,U - d\,u.$$

Nach dem Clapeyron'schen Satz kann Guldberg für die linke Seite schreiben

$$d\left[\left(T\frac{d\,P}{d\,T} - P\right)\left(\frac{s - \sigma}{J}\right)\right].$$

Für $d\,U$ setzt er $C_v\,d\,T$, was die Annahme involvirt, dass das Gesetz der Unabhängigkeit der inneren Energie vom Volumen für Dämpfe in gleicher Weise gelte, wie für ideale Gase, für $du \; c\,dT$. Hier laufen die Wege Rankine's und Guldberg's wieder zusammen. Guldberg setzt, ebenso wie Rankine, C_v und c als constant voraus, vernachlässigt σ gegen s und wendet das Mariotte'sche Gesetz an. Er kommt dadurch auf die analoge Differentialgleichung

$$\frac{d\,P}{P} = \frac{b\,J}{R}\frac{d\,T}{T^2} + \left[1 - J\left(\frac{c - C_v}{R}\right)\right]\frac{d\,T}{T},$$

deren Integral

$$\log P = a - \frac{b\,J}{R}\frac{1}{T} + \left[1 - J\left(\frac{c - C_v}{R}\right)\right]\log T$$

offenbar Glied für Glied mit der Rankine'schen Formel identisch ist, denn

$$\frac{J}{R} = \frac{1}{C_p - C_v}$$

und

$$1 - \frac{J}{R}(c - C_v) = \frac{C_p - c}{C_p - C_v} = - \frac{c - C_p}{C_p - C_v}.$$

Man kann nun all die Annahmen und Voraussetzungen, die der Guldberg'schen Entwickelung der Formel zu Grunde liegen, bez. im Laufe der Rechnung von ihm eingeführt werden, dahin zusammenfassen: Guldberg legt den gesättigten Dämpfen die Eigenschaften der vollkommenen Gase bei. Das thut auch Rankine. Es fehlt aber bei jenem die Rankine'sche Hypothese eines linearen Zusammenhanges zwischen Temperatur und Gesamtwärme des Dampfes. Wenn nun Guldberg dessen ungeachtet zu demselben Resultat gelangt, so folgt daraus,

dass die Voraussetzung, wonach die gesättigten Dämpfe den Gesetzen der idealen Gase folgen, die Bedingung des oben erwähnten Zusammenhanges bereits einschliesst. Das geht in der That aus einer Umformung der Guldberg'schen Rechnungen ohne weiteres hervor. Schreibt man den Ansatz bei der Guldberg'schen Entwickelung in der Form

$$\left(\frac{s-\sigma}{J}\right) T \frac{dP}{dT} - \left(\frac{s-\sigma}{J}\right) P = (C_v - c) T + b,$$

vernachlässigt in dem zweiten Gliede der linken Seite σ gegen s und ersetzt s nach Mariotte durch RT/P, so erhält man die Gleichung:

$$\left(\frac{s-\sigma}{J}\right) T \frac{dP}{dT} + cT = b + \left(\frac{R + JC_v}{J}\right) T$$

oder

$$\left(\frac{s-\sigma}{J}\right) T \frac{dP}{dT} + cT = b + C_p T.$$

Das ist aber die Beziehung, von der Rankine ausgeht. Daraus ist also zu schliessen, dass das Gesetz, nach welchem die Gesamtwärme des Dampfes eine rationale Function 1. Grades der Temperatur ist, mit derselben Annäherung zutrifft, mit welcher der gesättigte Dampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Satz folgt. Dasselbe gilt natürlich auch für die von Dupré (und vor ihm schon von Clausius) angenommene analoge Beziehung zwischen Temperatur und Verdampfungswärme. Man erkennt auch aus einem Vergleich mit Rankine, dass in dem Dupré'schen Ausdruck für die Verdampfungswärme

$$\alpha + \beta T$$

β den Wert $C_p - c$ annimmt, wenn die Temperatur vom absoluten Nullpunkt an gezählt wird.

In seiner berühmten Abhandlung über „Das Gleichgewicht heterogener Stoffe“ vom Jahre 1876 giebt auch Gibbs[1]) eine Herleitung unserer Formel. Da seine Art der Entwickelung gänzlich abweichend ist von der seiner Vorgänger, von denen ihm übrigens nur Rankine und Kirchhoff (auf den ich weiter unten noch zu sprechen komme) bekannt waren, so will ich sie hier ausführlicher hinsetzen.

---

1) W. Gibbs, Thermodynamische Studien 1892; übersetzt von Ostwald, p. 181.

Gibbs geht von den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie aus, die er in der combinirten Form:

$$dU = TdS - PdV$$

schreibt, wo S die Entropie ist. Er betrachtet sodann die Gewichtseinheit eines idealen Gases und findet, nachdem er die für diese Körper gültigen Beziehungen

$$PV = RT$$

und

$$dU = C_v dT$$

vorausgeschickt, dass der obige Satz der mechanischen Wärmetheorie in der Form

$$dU = \frac{U-E}{C_v} dS - \frac{R}{V}\left(\frac{U-E}{C_v}\right) dV$$

(wo E eine Constante, herrührend von

$$\int dU = \int C_v dT = C_v T + E,)$$

und die Lösung dieser Differentialgleichung in der Gestalt:

$$C_v \log \frac{U-E}{C_v} = S - R \log V - H$$

geschrieben werden kann (wo H eine Integrationsconstante). In dieser Gleichung bleiben die Werte der Constanten ungeändert, wenn man von der Gewichtseinheit auf eine beliebige und veränderliche Menge m des Gases übergeht, sofern man die specifischen Werte für die Energie, Entropie und das Volumen, also

$$\frac{U}{m}, \ \frac{S}{m} \text{ und } \frac{V}{m}$$

einführt. Das giebt

$$C_v \log \frac{U - Em}{C_v m} = \frac{S}{m} - H + R \log \frac{m}{V}.$$

Differentiirt man, so wird

$$\frac{C_v dU}{U - Em} = \frac{1}{m} dS - \frac{R}{V} dV + \left[\frac{C_v E}{U - Em} + \frac{C_v + R}{m} - \frac{S}{m^2}\right] dm$$

und aus der allgemeinen Beziehung

$$dU = TdS - PdV$$

erhält man

$$T = \frac{U - Em}{C_v m},$$

$$P = \frac{R(U - Em)}{C_v V}.$$

Jetzt ist Gibbs im stande, den Wert der charakteristischen Function

$$\zeta = U - TS + PV$$

(Duhem's thermodynamisches Potential) als Function von T, P und m anzugeben. Denn da

$$\frac{U}{m} = C_v T + E,$$

so ist

$$\zeta = Em + C_v m T - 1 S + PV,$$

und da ferner

$$C_v \log T = \frac{S}{m} - H + R \log \frac{m}{V},$$

so wird, wenn man S aus beiden Gleichungen eliminirt und die Beziehung

$$P \frac{V}{m} = R T$$

beachtet,

$$\zeta = Em + m T \left[C_v + R - H - (C_v + R) \log T + R \log \frac{P}{R} \right].$$

In weniger umständlicher Weise ergiebt sich der Wert der Function ζ für die Flüssigkeit. In diesem Falle ist

$$d\left(\frac{U}{m}\right) = c\, d T$$

und

$$d\left(\frac{S}{m}\right) = c \frac{d T}{T},$$

also

$$U = m c T + m E'$$

und

$$S = m c \log T + m H',$$

mithin

$$\zeta = m c T + m E' - m c T \log T - m H' T + P v.$$

Beide Gleichungen für ζ sollen, weil Fundamentalgleichungen im Sinne Gibbs', für coexistente Phasen von Flüssigkeit und Gas gleichzeitig Geltung haben. Daraus ergiebt sich die gesuchte Beziehung:

$$\log \frac{P}{R} = \frac{H - H' + c - C_v - R}{R} - \frac{E - E'}{R T} - \frac{c - C_v - R}{R} \log T + \frac{P v}{m R T}.$$

Vernachlässigt man den Ausdruck Pv/mRT, der nichts anderes darstellt als das Verhältnis der Dichten von Dampf und Flüssigkeit, so entspricht die Gleichung wiederum bis auf die Constanten genau der Rankine'schen. Gibbs weist an

dieser Stelle darauf hin, wie das auch leicht einzusehen ist, dass bei ähnlichen Voraussetzungen bezüglich des Stoffes im festen Zustande die Gleichung zwischen Temperatur und Druck coexistirender fester und gasförmiger Phasen dieselbe Gestalt haben müsse, wie die obige.

Ebenso ersichtlich aber ist auch, dass in diesem Falle die Constanten ihre Werte ändern, dass die Dampfspannungscurve für den festen Körper also nicht die Fortsetzung der für die Flüssigkeit sein kann, dass diese Curve vielmehr einen Knick besitzt. Das steht auch völlig im Einklang mit Regnault's experimentellen und Kirchhoff's theoretischen Untersuchungen.

Von den bisher besprochenen Ableitungen unserer Formel scheint die von Gibbs mit der geringsten Zahl von Hülfshypothesen auszukommen. Abgesehen von der Ungenauigkeit, die in der Voraussetzung constanter specifischer Wärme für Dampf sowohl als für Flüssigkeit liegt, bedient er sich zur Vereinfachung seiner Gleichung nur der Vernachlässigung des specifischen Volumens des Wassers gegenüber dem des Dampfes. In Wirklichkeit aber involvirt doch die Gleichsetzung der beiden Werte von ζ für coexistirende Phasen von Flüssigkeit und Gas die Ausdehnung der sonst nur für ideale Gase gültigen Gesetze auf die Dämpfe. Die anscheinend strengere Gibbs'sche Methode der Ableitung steht also in einer Linie mit der von Rankine und Guldberg, und das Maass der theoretischen Berechtigung unserer Dampfspannungsformel hat nichts gewonnen.

Zeitlich der erste, der der wissenschaftlichen Welt ein Dampfspannungsgesetz von der Form:

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

vorlegte, war Kirchhoff[1]), der es im Jahre 1858, 8 Jahre vor Rankine, veröffentlichte. Es ist in seiner berühmten Abhandlung über die Lösungswärme enthalten. Ich will mich indes hier Kirchhoff's umständlicher Beweisführung nicht anschliessen, sondern bediene mich einer bequemeren[2]) und

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **104**. p. 612. 1858; Ges. Abhandl. p. 442.

2) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. (II) **2**. p. 515ff.

ich dieser nur soweit, als für meine Zwecke die Ableitung
r Lösungswärme überhaupt in Betracht kommt.

Man denke sich folgenden, durchweg isothermen Process
isgeführt:

Die Wassermasse dm wird in das Salz geschüttet und
iter Ableitung der entwickelten (bez. Zuführung der absor-
rten) Wärmemenge dQ verdampft. Die dabei geleistete
:beit ist

$$A_1 = \mu(s' - \sigma')\,dm,$$

nn μ der Druck des Dampfes über der Lösung, s' sein
ecifisches Volumen, σ' das der Lösung ist, und die hierfür
nötigte Wärmemenge ist

$$r'\,dm = dm\,T(s' - \sigma')\frac{d\mu}{dT}.$$

er Dampf expandire sodann bis zum ungesättigten Zustand,
rde hierauf vom Salz getrennt und bis zum Druck P, d. h.
s zum Beginn der Condensation, comprimirt. Betrachtet
an den ungesättigten Dampf als ideales Gas, so wird in
esem Teile des Processes der Wärmegewinn durch den Ver-
st an äusserer Arbeit compensirt. Zum Schluss werde der
asserdampf beim Drucke P ganz condensirt, dabei wird die
:beit

$$B_1 = P(s - \sigma)\,dm$$

fgewendet (wobei s das specifische Volumen des Dampfes
im Druck P, σ das des reinen Wassers) und die Wärme-
enge

$$r\,dm = dm\,T(s - \sigma)\frac{dP}{dT}$$

i und abgegeben. Damit sind Wasser und Salz wiederum
trennt und in ihrem anfänglichen Zustande. Es muss also
e durch den Kreisprocess geleistete äussere Arbeit der ver-
auchten Wärme äquivalent sein. Das giebt

$$-J\,dQ + dm\,T(s' - \sigma')\frac{d\mu}{dT} - dm\,T(s - \sigma)\frac{dP}{dT}$$
$$= \mu(s' - \sigma')\,dm - P(s - \sigma)\,dm,$$

er

$$\frac{Q}{n} = \frac{P(s - \sigma)}{J} - \left(\frac{s - \sigma}{J}\right)T\frac{dP}{dT} - \left[\frac{\mu(s' - \sigma')}{J} - \left(\frac{s' - \sigma'}{J}\right)T\frac{d\mu}{dT}\right].$$

Diese Gleichung führt auf einen Ausdruck für die Lösungswärme Q, den aber zu geben hier überflüssig wäre, da unser Zweck einen anderen Weg vorschreibt. In der Differenz

$$\frac{P(s-\sigma)}{J} - \frac{(s-\sigma)}{J} T \frac{dP}{dT}$$

stellt nämlich der Minuendus den Wärmewert der bei der Condensation verbrauchten Arbeit, der Subtrahendus die Verdampfungswärme, der ganze Ausdruck also die negative innere Verdampfungswärme r_i dar. Diese aber kann aufgefasst werden als der Ueberschuss der inneren Energie des Wasserdampfes gegenüber der der Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur T, also

$$-r_i = -(C_v - c)\,T - L,$$

wo L eine willkürliche Constante ist.

Die andere auf der rechten Seite des Ausdruckes für die Lösungswärme stehende Differenz

$$\frac{\mu(s'-\sigma')}{J} - \frac{(s'-\sigma')\,T}{J} \frac{d\mu}{dT}$$

kann zunächst durch Vernachlässigung von σ' gegen s' und Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes auf die Form

$$\frac{RT}{J} - \frac{RT^2}{J} \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{dT}$$

gebracht werden und diese ist, wie man sich leicht überzeugt, identisch mit dem Wert

$$-\frac{RT^2}{J} \cdot \frac{d\log\frac{\mu}{T}}{dT}.$$

Es wird also jetzt nach diesen Umformungen

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = -(C_v - c)\,T - L + \frac{RT^2}{J} \frac{d\log\frac{\mu}{T}}{dT}.$$

Gehen wir jetzt von der Salzlösung zur homogenen Flüssigkeit über, so haben wir

$$\mu = P \quad \text{und} \quad \frac{\partial Q}{\partial m} = 0$$

zu setzen, denn der Begriff der Lösungswärme verliert bei der homogenen Flüssigkeit seine Bedeutung. Das giebt die Differentialgleichung:

$$\frac{R T^2}{J} \frac{d \log \frac{P}{T}}{d T} = (C_v - c) T + L,$$

eren Lösung

$$\log P = A - \frac{L J}{R} \frac{1}{T} + \frac{J}{R} \left[C_v - c + \frac{R}{J} \right] \log T,$$

lso ein Ausdruck von der Form

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T,$$

o wiederum wie bei Rankine

$$C = - \frac{J}{R} \left[C_v - c + \frac{R}{J} \right] = \frac{c - C_p}{C_p - C_v}$$

st und auch bei dem Coefficienten von $1/T$ im Nenner die ifferenz $C_p - C_v$ erscheint.

In neuerer Zeit hat de Heen[1]) ein Dampfspannungsgesetz ufgestellt, das sich formell mit dem Rankine'schen deckt, ber dadurch besonders merkwürdig ist, dass es nur *eine* unestimmte Constante enthält. de Heen geht von einer ganz peciellen Flüssigkeitstheorie aus und ich muss zum Verständnis des folgenden diese hier vorausschicken.

Seinen Ausführungen liegen folgende zwei Hypothesen zu runde: In einem System von Flüssigkeitsmolecülen verhalten ich die molecularen Anziehungskräfte umgekehrt wie die n^{ten} otenzen der Molecüldistanzen, also

$$\frac{f}{f'} = \frac{a'^n}{a^n}$$

nd ferner: gleichen Temperaturdifferenzen entsprechen gleiche ilatationsarbeiten

$$f \frac{d a}{d t} = f' \frac{d a'}{d t'} = f'' \frac{d a''}{d t''} \text{ etc.},$$

nithin

$$\frac{\frac{d a}{d t}}{\frac{d a'}{d t'}} = \frac{a^n}{a'^n}.$$

er links stehende Quotient, das Verhältnis der linearen Auslehnungscoefficienten der Flüssigkeit bei t und t' (soweit man

---

1) P. de Heen, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. (3) 4. p. 528 ff. 1882; l. p. 211 ff. 1886; 11. p. 166 ff. 1886.

von solchen überhaupt sprechen darf) lässt sich durch das der cubischen ersetzen; ebenso kann man auf der rechten Seite das Volumen einführen und erhält

$$\frac{\frac{dV}{dt}}{\frac{dV'}{dt'}} = \frac{V^{\frac{n}{3}}}{V'^{\frac{n}{3}}},$$

oder für $V' = 1$ und $t' = 0$

$$\frac{dV}{dt} = \alpha V^{\frac{n}{3}}.$$

Unter der Annahme, dass $n = 7$ zu setzen ist, ergiebt die Integration der Differentialgleichung

$$V = \sqrt[1,333]{\frac{1}{1 - 1,333\,\alpha t}}.$$

Diese analytischen Entwickelungen geben die Grundlage für eine sehr einfache Beziehung zwischen innerer Verdampfungswärme und Temperatur. Die innere Verdampfungswärme liefert die Energie nur zur Ueberwindung der molecularen Attractionskräfte, sie wird daher gleichfalls nach der Hypothese der 7. Potenz der Molecüldistanz oder der 2,333. Potenz des Volumens umgekehrt proportional sein, also:

$$\frac{dr_i}{dV} = \frac{1}{V^{2,333}}.$$

Integrirt von V, bis ∞ giebt

$$r_i = 1,333\ \frac{1}{V^{1,333}}.$$

Hier kann ∞ als obere Grenze angenommen werden, da die äussere Arbeit zu vernachlässigen ist und die Vorgänge sich dann so abspielen, wie wenn die Verdampfung im Vacuum stattfände. Setzt man für V den oben gefundenen Wert ein, so erhält man

$$r_i = 1,333(1 - 1,333\,\alpha t),$$

oder auch

$$r_i = r_{i_0}(1 - 1,333\,\alpha t),$$

da r_{i_0}, die innere Verdampfungswärme für $t = 0^\circ$, nach obigem gleich 1,333 wird. Diesen Ausdruck für r_i setzt de Heen

ı die Clapeyron'sche Gleichung für die innere Verdampfungs-ärme ein, die nunmehr in der Gestalt

$$r_{i_0}(1 - 1{,}333\,\alpha\,t) = \left(\frac{s - \sigma}{J}\right)\left[T\frac{d\,P}{d\,T} - P\right]$$

rscheint oder, da

$$t = T - a\,,$$

$$r_{i_0}[1 - 1{,}333\,\alpha\,(T - a)] = \left(\frac{s - \sigma}{J}\right)\left[T\frac{d\,P}{d\,T} - P\right].$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung unter Anwendung er bekannten Vereinfachungen ist

$$\log P = K - \frac{J\,r_{i_0}}{R}(1 + 1{,}333\,\alpha\,a)\,\frac{1}{T} - \frac{J}{R}\left(1{,}333\,\alpha\,r_{i_0} - \frac{R}{J}\right)\log T.$$

Auch hier erstreckt sich, wie sich leicht nachweisen lässt, ie Uebereinstimmung mit der ursprünglichen Rankine'schen leichung bis auf die Constanten. Seien r_{i_0} und r_{i_t} die innere erdampfungswärme für 0° und t^0, so ist

$$r_{i_0} + C_v\,t = r_{i_t} + c\,t\,,$$

der

$$r_{i_t} = r_{i_0} - (c - C_v)\,t\,,$$

ofür mit Benutzung des Vorausgegangenen geschrieben wer-en kann

$$r_{i_0}(1 - 1{,}333\,\alpha\,t) = r_{i_0} - (c - C_v)\,t\,.$$

araus folgt

$$c - C_v = 1{,}333\,\alpha\,r_{i_0}\,.$$

ührt man dann den Wert $c - C_v$ für $1{,}333\,\alpha\,r_{i_0}$ in obige leichung ein und ersetzt R durch das gleichwertige $J(C_p - C_v)$, wird

$$\frac{J}{R}\left(1{,}333\,\alpha\,r_{i_0} - \frac{R}{J}\right) = \frac{c - C_p}{C_p - C_v}\,.$$

uch die zweite Constante, der Factor von $1/T$ stimmt mit er Rankine'schen insofern, als bei beiden der Ausdruck

$$\frac{R}{J} = C_p - C_v$$

n Nenner erscheint. Der Coefficient in der Fassung von e Heen lehrt ausserdem noch, dass sein Wert immer positiv t, da keine der darin enthaltenen Grössen < 0 werden kann.[1] e Heen hat die Formel an mehrere Substanzen angelegt nd sie in Anbetracht des Umstandes, dass sie eben nur *eine*

1) Ausgenommen sind die wenigen Fälle, in denen α negativ ist.

unbestimmte Constante enthält, mit bemerkenswerter Genauigkeit bestätigt gefunden.

Man findet häufig noch J. J. Thomson's Beweis unseres Gesetzes citirt.[1]) Thomson's Entwickelung ist aber insofern keine Ableitung unseres Satzes, als sie nicht zu einer expliciten Form des Gesetzes führt, vielmehr erscheint in seinem Ausdruck noch eine unbekannte Function der Temperatur, deren Gestalt er erst rückwärts durch Vergleich mit der Rankine'schen Gleichung bestimmt, die er somit als bereits gegeben und gültig voraussetzt. Zur Vervollständigung aber will ich seinen Rechnungsgang in Kürze hier anführen.

Thomson berechnet den mittleren Wert der Lagrange'schen Function H für die Masseneinheit eines Gases und einer Flüssigkeit. Es sei das Gas in einem Cylinder vom Querschnitt A und der Höhe x eingeschlossen, sein specifischer Druck sei P. Dann ist

$$\frac{\partial H}{\partial x} = A P$$

die Kraft, die das Gas auf den Kolben ausübt. Aus der Beziehung

$$A x = V \quad \text{also} \quad A = \frac{d V}{d x}$$

und dem Mariotte'schen Gesetz folgt

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{R T}{V} \cdot \frac{d V}{d x}.$$

Integrirt man, so wird

$$H = R T \log \frac{V}{V_0} + f(T).$$

Hiervon ist noch abzuziehen der Betrag W der potentiellen Energie der Masseneinheit des Gases, wenn seine Molecüle unendlich weit voneinander entfernt sind. Also wird

$$H = R T \log \frac{V}{V_0} + f(T) - W,$$

oder, wenn ϱ die Dichtigkeit des Gases,

$$H = R T \log \frac{\varrho_0}{\varrho} + f(T) - W$$

und für die Masse m

$$H = m R T \log \frac{\varrho_0}{\varrho} + m f(T) - m W.$$

1) J. J. Thomson, Anwendung der Dynamik p. 192.

Für die Masseneinheit der Flüssigkeit ist

$$\frac{\partial H}{\partial x} = a P,$$

wenn a der Querschnitt, und

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial x} = a \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v = \text{const.}}$$

Da wiederum

$$a\, d x = d v,$$

so wird

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v = \text{const.}},$$

folglich

$$\frac{\partial H}{\partial v} = \int\limits_0^T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v = \text{const.}} d T.$$

Sei β der mittlere Wert von $(\partial P / \partial T)_{v = \text{const.}}$ zwischen 0 und T, so nimmt H den Wert an

$$H = T \int\limits_{v_0}^{v} \beta\, d v + f_1(T) = T \gamma + f_1(T),$$

wo γ als constant angesehen werden soll. Führt man an Stelle des Volumens die Dichtigkeit ein, also

$$v = \frac{1}{\sigma}$$

und

$$d v = - \frac{d \sigma}{\sigma^2},$$

so wird

$$H = - T \int\limits_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{\beta}{\sigma_2} d \sigma + f_1(T) - w,$$

da wiederum die potentielle Energie w der Masseneinheit von dem zuerst gewonnenen Ausdruck abzuziehen ist. Wenn Thomson dann zu dem Process der Verdampfung übergehend, mit V und v wiederum die Volumina von Dampf bez. Flüssigkeit, mit ξ die Masse des Dampfes, mit η die der Flüssigkeit bezeichnet, so muss der mittlere Wert der Lagrange'schen Function für diesen Zustand die Form annehmen:

$$H = \xi R T \log \frac{V \varrho_0}{\xi} + \xi f(T) + \eta f_1(T) - \eta \gamma T - \xi W - \eta w.$$

Lässt man jetzt die Masse $d\xi$ verdampfen und differentiirt H nach ξ, so wird mit Beachtung, dass

$$\frac{dV}{d\xi} = -\frac{dv}{d\xi} = \frac{1}{\sigma} \quad \text{und} \quad \frac{d\eta}{d\xi} = -1$$

ist,

$$\frac{\partial H}{\partial \xi} = R\,T \log \frac{V\varrho_0}{\xi} + \xi \frac{R\,T}{V\sigma} - (W - w) + \psi(T),$$

wo

$$\psi(T) = (\gamma - R)\,T + f(T) - f_1(T),$$

eine Grösse, die nicht ξ enthält.

Da $(\xi / V) = \varrho$, so kann die Gleichung geschrieben werden

$$\frac{\partial H}{\partial \xi} = R\,T \log \frac{\varrho_0}{\varrho} + R\,T \frac{\varrho}{\sigma} - (W - w) + \psi(T).$$

Im Falle des Gleichgewichtes ist nach dem Hamilton'schen Princip H stationär, $\partial H / \partial \xi$ also gleich Null; es wird mithin

$$R\,T \log \frac{\varrho_0}{\varrho} = -R\,T \frac{\varrho}{\sigma} + (W - w) - \psi(T),$$

oder

$$\varrho = \varrho_0\, e^{\frac{\varrho}{\sigma} + \frac{\psi(T)}{R\,T}} \,.\, e^{-\frac{(W - w)}{R\,T}}.$$

Vernachlässigt man ϱ / σ als sehr klein und setzt nach dem Mariotte'schen Gesetz

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\varrho}{\varrho_0},$$

so kann man schreiben

$$P = P_0\, e^{\frac{\psi(T)}{R\,T}} \,.\, e^{-\frac{(W - w)}{R\,T}}.$$

Dieses Resultat vergleicht Thomson mit der Rankine'schen Formel und findet, dass der Exponent

$$\frac{\psi(T)}{R\,T} = -C \log T$$

in dem Rankine'schen Ausdruck sein muss, woraus folgt

$$f_1(T) - f(T) = B\,T + R\,C\,T \log T,$$

wenn man

$$\gamma - R = B$$

setzt.

Thomson's Gedankengang berührt sich, formell wenigstens, wie man sieht, sehr nahe mit dem von Gibbs. Beide

rechnen eine bestimmte Function, Gibbs das thermonamische Potential, Thomson die Lagrange'sche Funcın, erst für ein ideales Gas, dann für eine Flüssigkeit und hren die dafür gefundenen Werte als einzige bestimmende rössen ohne jede Modification in eine Gleichung ein, die den ıstand eines Systems charakterisiren soll, bei welchem sich ımpf in Gegenwart der Flüssigkeit im Gleichgewicht befindet. ızüglich der theoretischen Strenge der Thomson'schen Abtung gilt also das bei Gibbs gesagte.

Thomson weist darauf hin, dass die Aufgaben, die er in nen „Anwendungen der Dynamik" durch Einführung des ttleren Wertes der Lagrange'schen Funktion löst, ebenso t Hülfe thermodynamischer Sätze, speciell des Entropiegriffes zu lösen sind. In der That ist auch das Rankine'sche ısetz mit Leichtigkeit aus der Definition der Entropie abzuten.[1]) Setzt man zum Beispiel die Entropiegleichung in der ırm an

$$dS = \frac{dU + P\,dV}{T}$$

d betrachtet den Entropiezuwachs der Masseneinheit der üssigkeit nur während des Verdampfungsprocesses, so erıbt sich

$$S = \frac{U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)}{T} = \frac{Q}{T},$$

ı $V_2 = s$, $V_1 = \sigma$ zu setzen ist.

Setzt man jetzt

$$U_2 = J\int C_v\,dT$$

d

$$U_1 = J\int c\,dT,$$

d vernachlässigt σ gegen s, so wird

$$J\int C_v\,dT - J\int c\,dT + Ps = Q,$$

ıd da Q hier die Verdampfungswärme, so ist nach Clapeyron, ınn man noch C_v und c als constant ansieht und $Ps = RT$ setzt,

$$J(C_v - c)T + b + RT = Ts\frac{dP}{dT} = \frac{RT^2}{P}\frac{dP}{dT},$$

s führt genau auf die Rankine'sche Gleichung.

---

1) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik p. 136.

Ein anderes Verfahren, aus der Entropiegleichung unsere Formel zu entwickeln, ist das folgende.[1]) Man denke sich die Masseneinheit der Flüssigkeit ohne Dampfentwickelung von T_0 auf T erwärmt, bei T in Dampf verwandelt und von T auf T' überhitzt. Dann erhält man folgende drei Teilwerte für die Vermehrung der Entropie

$$S_1 = \int \frac{d\,Q}{T} = c \int \frac{d\,T}{T} = c \log \frac{T}{T_0}\,.$$

$$S_2 = \frac{r}{T}\,,$$

$$S_3 = \int \frac{d\,Q}{T} = \int C_v \frac{d\,T}{T} + \frac{1}{J}\int P \frac{d\,V}{T}$$

$$= C_v \log \frac{T'}{T} + \frac{R}{J} \log \frac{s'}{s}\,,$$

wenn man während des letzten Teiles der Operation den Dampf als ideales Gas ansieht. Der Gesamtzuwachs am Schlusse des Processes beträgt also

$$S - S_0 = S_1 + S_2 + S_3 = c \log \frac{T}{T_0} + \frac{r}{T} + C_v \log \frac{T'}{T} + \frac{R}{J} \log \frac{s'}{s}\,.$$

Da die Grösse der Entropie wie die der inneren Energie nur abhängt von dem Anfangs- und Endzustand des Körpers, so ist, wenn die Flüssigkeit von T_0 in überhitzten Dampf von T' verwandelt wird, der Zuwachs der Entropie unabhängig davon, bei welcher Temperatur die Verdampfung vorgenommen wird. In obiger Gleichung muss demnach die Summe der Grössen, welche T enthalten, constant sein. Also

$$(c - C_v) \log T + \frac{r}{T} - \frac{R}{J} \log s = \gamma\,.$$

Führt man jetzt für r eine lineare Function von T ein, so wird

$$\frac{R}{J} \log s = (c - C_v) \log T + \frac{\alpha - \beta\,T}{T} - \gamma$$

und

$$\log s = \frac{J}{R}(c - C_v) \log T + \frac{b\,J}{R}\,\frac{1}{T} - K\,,$$

wenn

$$\alpha = b$$

und

$$(\beta + \gamma)\frac{J}{R} = K$$

1) G. Bertrand, Thermodynamique p. 91.

gesetzt wird. Aus dem Mariotte'schen Satze findet man dann

$$\log P = \log R + \log T - \log s = \log R + K - \frac{bJ}{R}\frac{1}{T}$$
$$- \frac{J}{R}\left[c - C_v - \frac{R}{J}\right] \log T,$$

wiederum genau das Rankine'sche Gesetz.

Diese letztere Entwickelung lehrt zugleich, dass bei Zugrundelegung des Mariotte'schen Satzes für das specifische Volumen gesättigter Dämpfe ein ganz analoges Gesetz bestehen muss, nämlich

$$\log s = A' + \frac{B'}{T} + C' \log P,$$

worin

$$B' = B,$$
$$C' = C + 1,$$

wie aus obigem leicht zu ersehen ist. Nach del Lungo[1]) giebt ferner das Rankine'sche Gesetz ein Mittel an die Hand, die kritischen Constanten zu bestimmen. Da für

$$T_k = \frac{B}{C} \quad f(T) = \log T$$

ein Maximum wird, so schliesst del Lungo, dass dies der Wert der kritischen Temperatur ist; übersieht aber dabei, dass dieser Schluss nur so lange Gültigkeit hat, als C positiv ist. Bei negativem C (und dieser Fall ist, wie die weiter unten folgenden Tabellen zeigen, ziemlich häufig), erhält man ein Minimum. Der Wert von T_k kann dann unmöglich die kritische Temperatur darstellen. Eine scheinbare Bestätigung seiner Behauptung findet del Lungo darin, dass für

$$T = T_k = \frac{B}{C}$$

die Verdampfungswärme gleich Null wird. Setzt man nämlich mit Dupré

$$r = \alpha - \beta T = \frac{T}{J}\frac{dP}{dT} s = \frac{RT^2}{JP}\frac{dP}{dT},$$

so übersieht man leicht, dass

$$\alpha = \frac{RB}{J},$$
$$\beta = \frac{RC}{J}$$

1) del Lungo, Wied. Ann. 42. p. 344. 1891.

ist, mithin die Verdampfungswärme auch geschrieben werden kann in der Form

$$r = \frac{R}{J}(B - C\,T),$$

welcher Ausdruck für

$$T = \frac{B}{C}$$

verschwindet, wobei es allerdings gleichgültig ist, ob C positiv oder negativ ist. Dagegen ergiebt sich ein Widerspruch, wenn man den Wert der kritischen Temperatur aus der oben angegebenen Gleichung für das specifische Volumen ableitet. Dann ergiebt sich nämlich

$$T_k = \frac{B'}{C'},$$

es müsste also

$$\frac{B}{C} = \frac{B'}{C'}$$

sein, was nach obigem unmöglich ist. Daraus wäre zu schliessen, dass der für T_k gefundene Ausdruck eben nicht der kritischen Temperatur entspricht. del Lungo aber verlässt den Boden, auf dem dieser Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur und den Constanten erst erwachsen ist, nämlich das Mariotte'sche Gesetz, und hält die Beziehung

$$\frac{B}{C} = \frac{B'}{C'}$$

aufrecht, weil sie zwar nicht mit dem Mariotte'schen, wohl aber mit dem Zeuner'schen Gesetz vereinbar sei.

Setzt man nämlich $B = n\,B'$ und $C = n\,C'$ wodurch ja die obige Bedingung erfüllt wird, so ist zu schreiben

$$\log P = A - \frac{n\,B'}{T} - n\,C' \log T$$

und

$$\log s = A' + \frac{B'}{T} + C' \log T,$$

woraus durch Multiplication und Addition

$$\log P + n \log s = A + n\,A',$$

oder

$$P\,s^n = \text{const.},$$

der analytische Ausdruck für das Zeuner'sche Gesetz, gefunden wird. Dieser Zusammenhang der Rankine'schen Formel,

deren ursprünglich analytische Ableitung man zu diesem Zweck natürlich ganz ausser acht lassen muss, mit dem Zeuner'schen Satz ist durchaus kein theoretisch strenger. Das erkennt man sofort, sobald man das Dampfspannungsgesetz ganz auf den Zeuner'schen an Stelle des Mariotte'schen Satzes basirt. Ersetzt man nämlich in der Relation für die Verdampfungswärme

$$\alpha - \beta T = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT} \cdot s,$$

s nach der Zeuner'schen Gleichung durch $E/P^{\frac{1}{n}}$, wo E eine Constante bedeutet, so kommt man auf die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{P^{\frac{1}{n}}} = \frac{\alpha J}{E} \frac{dT}{T} - \frac{\beta J}{E} dT,$$

deren Lösung

$$\frac{n}{n-1} P^{\frac{n-1}{n}} = \gamma + \frac{\alpha J}{E} \log T - \frac{\beta J}{E} T,$$

oder allgemein ein Gesetz von der Form

$$P^m = a - bT + c \log T$$

giebt.

Dieser Ausdruck weicht aber von dem Rankine'schen erheblich ab. Die Beziehung

$$T_k = \frac{B}{C}$$

hat also durchaus keine theoretische Berechtigung; sie findet sich auch praktisch, wie ein Blick auf die Tabelle der Constanten lehrt, nirgends bestätigt.

Auffallend dagegen und mit bemerkenswerter Genauigkeit zutreffend ist eine andere Beziehung, auf die zuerst Dupré[1]) aufmerksam gemacht hat. Er hat gezeigt, dass in der Biot-Regnault'schen Formel mit drei Constanten

$$\log P = \alpha + b \beta^{\tau},$$

sich der Zahlenwert von β aus unserer Gleichung entwickeln lässt. Dabei geht Dupré von der vereinfachenden Annahme aus, dass τ durchgängig gleich t, der Temperatur in Celsius-

---

1) Dupré, Théorie mécanique d. l. chaleur p. 115; vgl. auch Bartoli u. E. Stracciati, Atti dell' Acc. di Catania (4) 2. p. 22. 1889/90.

ist, mithin die Verdampfungswärme auch geschrieben werden kann in der Form

$$r = \frac{R}{J}(B - CT),$$

welcher Ausdruck für

$$T = \frac{B}{C}$$

verschwindet, wobei es allerdings gleichgültig ist, ob C positiv oder negativ ist. Dagegen ergiebt sich ein Widerspruch, wenn man den Wert der kritischen Temperatur aus der oben angegebenen Gleichung für das specifische Volumen ableitet. Dann ergiebt sich nämlich

$$T_k = \frac{B'}{C'},$$

es müsste also

$$\frac{B}{C} = \frac{B'}{C'}$$

sein, was nach obigem unmöglich ist. Daraus wäre zu schliessen, dass der für T_k gefundene Ausdruck eben nicht der kritischen Temperatur entspricht. del Lungo aber verlässt den Boden, auf dem dieser Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur und den Constanten erst erwachsen ist, nämlich das Mariotte'sche Gesetz, und hält die Beziehung

$$\frac{B}{C} = \frac{B'}{C'}$$

aufrecht, weil sie zwar nicht mit dem Mariotte'schen, wohl aber mit dem Zeuner'schen Gesetz vereinbar sei.

Setzt man nämlich $B = n B'$ und $C = n C'$ wodurch ja die obige Bedingung erfüllt wird, so ist zu schreiben

$$\log P = A - \frac{n B'}{T} - n C' \log T$$

und

$$\log s = A' + \frac{B'}{T} + C' \log T,$$

woraus durch Multiplication und Addition

$$\log P + n \log s = A + n A',$$

oder

$$P s^n = \text{const.},$$

der analytische Ausdruck für das Zeuner'sche Gesetz, gefunden wird. Dieser Zusammenhang der Rankine'schen Formel,

deren ursprünglich analytische Ableitung man zu diesem Zweck natürlich ganz ausser acht lassen muss, mit dem Zeuner'schen Satz ist durchaus kein theoretisch strenger. Das erkennt man sofort, sobald man das Dampfspannungsgesetz ganz auf den Zeuner'schen an Stelle des Mariotte'schen Satzes basirt. Ersetzt man nämlich in der Relation für die Verdampfungswärme

$$\alpha - \beta T = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT} \cdot s,$$

s nach der Zeuner'schen Gleichung durch $E/P^{\frac{1}{n}}$, wo E eine Constante bedeutet, so kommt man auf die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{P^{\frac{1}{n}}} = \frac{\alpha J}{E} \frac{dT}{T} - \frac{\beta J}{E} dT,$$

deren Lösung

$$\frac{n}{n-1} P^{\frac{n-1}{n}} = \gamma + \frac{\alpha J}{E} \log T - \frac{\beta J}{E} T,$$

oder allgemein ein Gesetz von der Form

$$P^m = a - bT + c \log T$$

giebt.

Dieser Ausdruck weicht aber von dem Rankine'schen erheblich ab. Die Beziehung

$$T_k = \frac{B}{C}$$

hat also durchaus keine theoretische Berechtigung; sie findet sich auch praktisch, wie ein Blick auf die Tabelle der Constanten lehrt, nirgends bestätigt.

Auffallend dagegen und mit bemerkenswerter Genauigkeit zutreffend ist eine andere Beziehung, auf die zuerst Dupré[1]) aufmerksam gemacht hat. Er hat gezeigt, dass in der Biot-Regnault'schen Formel mit drei Constanten

$$\log P = \alpha + b \beta^{\tau},$$

sich der Zahlenwert von β aus unserer Gleichung entwickeln lässt. Dabei geht Dupré von der vereinfachenden Annahme aus, dass τ durchgängig gleich t, der Temperatur in Celsius-

1) Dupré, Théorie mécanique d. l. chaleur p. 115; vgl. auch Bartoli u. E. Stracciati, Atti dell' Acc. di Catania (4) 2. p. 22. 1889/90.

graden, gesetzt werden könne und findet demgemäss für β einen mittleren, für alle Substanzen gleichen Wert. Ich will die Ableitung hier für den allgemeinen Fall geben, dass $\tau = t + m$ ist, es wird sich zeigen, dass die so berechneten Zahlen selbst den geringen Schwankungen folgen, denen der Wert von β bei verschiedenen Stoffen und verschiedenem m unterworfen ist.

Führt man in den Rankine'schen Ausdruck unseres Gegesetzes statt der absoluten Temperatur die Temperatur in Celsiusgraden ein, um sie der Regnault'schen Formel besser anzupassen, und bezeichnet mit P_0 den Druck bei 0° Celsius, so kann man schreiben:

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{aligned} \log \frac{P}{P_0} &= \frac{B}{273} - \frac{B}{273 + t} + C \log \frac{273}{273 + t} \\ &= \frac{B\,t}{273\,(273 + t)} + C \log \frac{273}{273 + t} \end{aligned} \right.$$

und ebenso den Regnault'schen Ausdruck

$$\text{(II)} \qquad \log \frac{P}{P_0} = b\,(\beta^{t + m} - \beta^m) = b\,\beta^m\,(\beta^t - 1)\,.$$

Differentiation von (I) ergiebt

$$\frac{B}{(273 + t)^2} - \frac{C}{273 + t}\,,$$

Differentiation von (II)

$$b\,\beta^m\,\beta^t \log \beta = b\,\beta^{m + t} \log \beta\,,$$

Setzt man nun

$$\text{(I)} \qquad t = -m\,,$$

so ist

$$\frac{B}{(273 - m)^2} - \frac{C}{273 - m} = b \log \beta\,.$$

$$\text{(II)} \qquad t = -m - 1\,,$$

so ist

$$\frac{B}{(274 - m)^2} - \frac{C}{(274 - m)} = b\,\beta \log \beta\,,$$

dividirt man (II) durch (I) und bringt die linke Seite auf gleichen Nenner, so erhält man schliesslich

$$\beta = \frac{(273 - m)^2}{(274 - m)^2}\,\frac{(B - 274\,C + C\,m)}{(B - 273\,C + C\,m)}\,.$$

Den Bruch

$$\frac{B - 274\,C + C\,m}{B - 273\,C + C\,m}$$

kann man mit genügender Annäherung gleich 1 setzen, da der Wert von C im Mittel nur 1 Proc. oder weniger des Wertes von B beträgt, mithin

$$\beta = \frac{(273 - m)^2}{(274 - m)^2}.$$

Die aus dieser Relation berechneten Werte stimmen bis auf Bruchteile von Procenten mit den von den Beobachtern angegebenen überein, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Beobachter	Substanz	m	β vom Beobachter angegeben	β gerechnet aus $\beta = \frac{(273-m)^2}{(274-m)^2}$
Regnault	Phosphortrichlorid	0	0,99286	0,99272
"	Chlorsilicium	+ 26	0,99203	0,99196
"	Schwefel	−387	0,99694	0,99698
"	Chlormethyl	+ 30	0,99306	0,99182
"	Jodäthyl	− 8	0,99240	0,99292
C. G. Schmidt	Buttersäure	− 59,6	0,99407	0,99403
"	Isobuttersäure	− 51	0,99405	0,99386
"	Isovaleriansäure	− 70,9	0,99414	0,99421

Dass die Grösse des gerechneten β für verschiedene Substanzen sich nur wenig ändert, ist sehr natürlich. Man erkennt schon aus der Form

$$\beta = \frac{(273 - m)^2}{(274 - m)^2},$$

dass, ausser für grosse positive m, die Werte von β sich um die Zahl

$$\left(\frac{273}{274}\right)^2 = 0,9927$$

herumgruppiren müssen. Immerhin ist es merkwürdig, dass sich die Constante einer empirischen Formel aus den Grössen einer anderen, auf gewissen theoretischen Voraussetzungen basirenden ableiten lässt und da die Regnault'sche Gleichung sich so gut bewährt hat, so lässt das zum mindesten auch auf die Brauchbarkeit der Rankine'schen schliessen. Dieser Zusammenhang bestätigt auch die Vermutung von Bartoli und Stracciati, dass β durchgängig denselben Wert annimmt, wenn die Temperatur für alle Stoffe von ein und demselben Nullpunkt aus gezählt wird.

B. Das Gesetz in der Anwendung.

Bevor ich die Resultate der von mir nach der Rankine'schen Formel berechneten Dampfspannungsreihen wiedergebe, muss ich einiges vorausschicken:

Das Zahlenmaterial ist durchweg den Originalabhandlungen entnommen, wobei mir als Wegweiser durch die einschlägige Literatur der von Hrn. Prof. Dr. Graetz bearbeitete Abschnitt über „gesättigte Dämpfe“ in Winkelmann's Handbuch der Physik diente. Von den dort aufgezählten Substanzen sind alle von mir der Rechnung unterzogen worden mit alleiniger Ausnahme der bereits zuvor von Bertrand und Barus behandelten. Und auch von diesen habe ich einige neu berechnet, für die mir jüngere und jüngste Experimentaluntersuchungen Spannungsreihen von weiterem Umfange darboten, als sie noch vor 12 bez. 10 Jahren Bertrand und Barus zu Gebote standen. Da es meine Absicht war, die Anwendbarkeit des Rankine'schen Gesetzes auch für hohe Drucke und grosse Temperaturintervalle zu erproben, so berechnete ich zunächst die grossen, bis zum kritischen Punkt gehenden Reihen von Battelli, Young, Ramsay und Young, und zwar mit möglichster Genauigkeit, d. h. mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate. Ebenso behandelte ich aus später noch zu erörternden Gründen 15 von den durch Schumann untersuchten Estern und zwar die Formiate, Propionate und Butirate.[1]) Bei den übrigen Substanzen habe ich dieses Hülfsmittel als zu weitläufig und bei der Menge der Aufgaben zu zeitraubend, fallen gelassen und mich darauf beschränkt, die Constanten der Rankine'schen Formel aus beliebig, aber möglichst passend gewählten Temperaturwerten zu berechnen. Wenn mit dieser einfachen Methode eine so gute Uebereinstimmung, wie mit Hülfe des Principes der kleinsten Quadrate natürlich nicht zu erzielen ist, so ist auch zu berücksichtigen, dass ich nicht wie Regnault, Ramsay, Young etc. die aus der Curve interpolirten Werte für die Wahl der Bestimmungsstücke benutzt habe, sondern nur die wirklich gegebenen ex-

1) Die, im ganzen 28, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Substanzen sind in der Tabelle der Constanten durch einen Asteriscus (*) hervorgehoben.

rimentellen Daten, die begreiflicherweise nicht immer die ıstigste Rechnungsgrundlage boten.

Ich lasse nachstehend die Tabellen der Constanten und maximalen Differenzen folgen.

Tabelle der Constanten.

dieser Tabelle sind der Vollständigkeit halber auch die Constanten von **Bertrand** und **Barus** nach **Rankine's** Formel berechneten Substanzen aufgenommen und durch *Be* bez. *Ba* gekennzeichnet.)

folge		A	B	C
	Anorg. Flüssigkeiten:			
	Ammoniak *Be*	13,37156	1449,83	1,8726
	Arsenwasserstoff	21,1260556	1469,78	4,889759
	Borchlorid	15,3682104	1630,71	2,794524
	Brom	15,6240021	1998,48	2,661112
	Chlor (b. z. krit. Temp.)	4,9084752	983,79	−0,870928
	Chlorcyan	53,2774831	3464,25	15,585357
	Chlorsilicium	25,5689703	2358,98	6,168926
	Chlorwasserstoff	12,9305088	1054,72	1,961798
	Cyan	26,1463238	1994,19	6,397897
	Fluorbor	70,5627048	2911,11	22,796608
	Jod	26,2336208	3407,67	5,981701
	Jodwasserstoff	−139,9794692	−5301,16	−50,916569
	Kohlenoxyd	−79,9519553	−1471,20	−34,540914
	Kohlensäure *Be*	6,41448	819,77	−0,41861
	Phosphortrichlorid	15,6047020	2027,47	2,708572
	Phosphorthiofluorid	34,9944607	2307,27	9,375818
	Quecksilber *Be*	−4,79892	2010,25	−3,8806
	Sauerstoff (b. z. krit. Temp.)	3,5459483	313,70	−1,406552
	Schwefel *Be*	19,10740	4684,492	3,40483
	Schwefelkohlenstoff *Be*	12,58852	1684	1,7689
	* „ (b. z. k. T.)	8,0741902	1482,43	0,221615
	Schwefelwasserstoff *Be*	8,80739	992,6	0,51415
	Schweflige Säure *Be*	16,99036	1604,8	3,2198
	Selenwasserstoff	−8,7793649	137,49	−5,340883
	Stickoxyd	28,1725685	1118,05	7,645732
	Stickoxydul *Be*	−17,987082	−328,95	−8,7119
	Wasser (b. z. krit. Temp.)	9,3002742	2113,24	0,287710
	„ *Be*	17,44324	2795	3,8682
	*Zinnchlorid (b. z. k. T.)	17,5792292	2416,68	3,276919
	Cadmium *Ba*	20,63	7443	3,868
	Wismut *Ba*	21,51	12862	3,868
	Zink *Ba*	20,98	8619	3,868

Nr. der Reihenfolge		*A*	*B*	*C*
87	Orthoxylol	−36,6879621	−394,84	−14,751455
88	Metaxylol	−28,5609205	130,70	−12,152983
89	Paraxylol	72,6450936	5701,27	21,385268
90	Dibenzylketon	35,2863785	5350,11	8,467282
91	Nitrobenzol	−36,1486695	−336,78	−14,289121
92	Ortho-Nitrotoluol	63,0259717	6155,35	17,696856
93	Meta-Nitrotoluol	28,9152768	4015,31	6,677509
94	Para-Nitrotoluol	147,2831787	11866,69	44,745912
95	Nitrometaxylol	159,3427019	12916,33	48,453986
96	Amidometaxylol	68,5314378	6504,94	19,468369
97	Ortho-Toluidin	108,3988126	8685,73	32,582573
98	Meta-Toluidin	−224,7581050	−12397,74	−75,292671
99	Para-Toluidin	111,0299005	8939,22	33,371238
	Oele.			
100	Citronenöl	22,9877163	3150,53	4,930729
	Terpentinöl *Be*	18,88373	2674,9	3,7283
	Verschiedene organ. Substanzen.			
101	Aceton	17,1964294	2080,22	3,177587
102	Aethylen	59,4853151	−760,22	−25,98238
		190,1474185	8713,74	63,095765
103	Anilin	18,2697147	3046,66	3,280987
104	Bromnaphthalin	24,1124991	3941,38	5,144654
105	Chinolin	20,4445461	3442,03	3,996153
106	Glycerol	111,3166488	10899,35	32,387329
107	Isoamylen	12,8604076	1677,10	1,816304
108	Methan (b. z. krit. Temp.)	7,6185374	455,60	0,272257
109	Methylsalicylat	29,4683823	3964,41	6,898123

Tabelle der maximalen Differenzen in Procenten der beobachteten Werte.

	Max. Diff.	Temperaturintervall (abs. Temp.)
1. Zwischen 0 und 3 Proc.		
CH_3-CH_2Cl	+0,13	269−295
$CHCl_2-CCl_3$	−0,19	411−449
$CH_2Cl-CCl_3$	−0,24	381−417
Aethylidenbromochlorid	+0,28	337−367
Jodäthyl	−0,31	281−323
Acetyltrichlorid	+0,4	328−359
Aethylenbromochlorid I	−0,5	359−389

	Max. Diff.	Temperatur-intervall (abs. Temp.)		Max. Diff.	Temperatur-intervall (abs. Temp.)
Acetyltri-			Methylvalerat	+2,2	318—411
	−0,6	366—399	Brombenzol	+2,2	301—543
›pyl	+0,6	323—363	Propylformiat	+2,2	285—374
yl	+0,62	242—410	Methylformiat	+2,3	249—323
licylat	+0,63	343—493	Orthoxylol	−2,3	363—415
	+0,68	294—413	Propylisobutirat	+2,4	329—427
chlorkohlen-			Citronenöl	−2,4	372—475
	+0,7	460—474	Propylalkohol	−2,5	286—537
ichlorid	+0,7	338—369	Methylisobutirat	−2,5	296—385
rmiat	−0,75	274—346	Buttersäure	−2,5	323—433
	−0,85	379—459	Chlorbenzol	+2,5	283—543
re	−0,88	423—595	Methylpropionat	−2,6	306—372
	−0,9	252—288	Isobutylbutirat	−2,6	347—450
keton	−0,9	504—605	Chinolin	+2,6	351—509
sserstoff	+0,92	214—288	Aethylalkohol	−2,7	362—516
butirat	+0,92	317—405	Tetrachlorkohlen-		
	−0,93	353—463	stoff	−2,7	311—556
trichlorid	−1,0	273—340	Benzol	−2,7	273—561
otoluol	+1,0	444—501	Amylformiat	−2,7	322—413
her	+1,1	246—305	Aethylpropionat	+2,8	299—310
hthalin	−1,2	383—553	Amylisobutirat	−2,8	367—465
kohol	+1,26	273—513	Methylbutirat	+2,85	320—396
	−1,3	334—384	Propylpropionat	+2,9	326—418
II	−1,3	274—283	Chlormethyl	−2,9	243—307
l	+1,37	302—543	Brom	−3,0	256—329
enchlorid	+1,4	313—341	Chlorsilicium	−3,0	251—336
formiat	−1,57	306—391	Wasser	−3,0	373—638
etat	−1,6	293—370	Isobutylisobutirat	+3,0	354—441
valerat	−1,6	362—464	Propionsäure	+3,0	293—413
id	+1,7	245—335	Fluorbenzol	+3,0	260—559
etat	+1,7	273—344	Summa 74		
pionat	+1,7	323—455			
n	+1,7	307—465	2. Zwischen 3		
lkohol	+1,75	288—380	und 5 Proc.		
lerat	−1,75	337—430	Glycerol	+3,1	443—530
tirat	+1,88	315—415	Aethyläther	+3,2	245—465
bromochlo-			Phosphorthiofluorid	−3,3	277—293
	+2,1	360—391	Propylbutirat	−3,3	330—433
yl	−2,1	335—376	$CHCl_2-CHCl_2$	+3,4	397—433
lerat	+2,1	356—452	Nitrobenzol	+3,4	424—481
irat	+2,17	365—477	Kohlenoxyd	−3,5	83—132

	Max. Diff.	Temperaturintervall (abs. Temp.)		Max. Diff.	Temperaturintervall (abs. Temp.)
Zinnchlorid	+3,74	286—592	Metatoluidin	+ 6,7	422—476
Isobutylpropionat	+3,8	339—433	Fluorbor	− 6,8	200—221
Chlorwasserstoff	−4,2	200—269	Chlor	+ 7,5	185—419
Isobutylacetat	−4,3	333—410	Paraxylol	+ 7,6	360—411
Isovaleriansäure	−4,5	329—449	Isoamylalkohol	+ 8,9	320—401
Metaxylol	−4,8	362—412	Nitrometaxylol	− 9,2	449—517
Orthotoluidin	+4,8	416—472	Chlorcyan	+ 9,6	242—344
Methan	+4,9	71—192	Fluormethyl	−10	268—318
Summa 15			Paranitrotoluol	−10	450—512
3. Ueber 5 Proc.			Schwefelkohlenstoff	−11	259—546
Amidometaxylol	+5,3	432—491	Aethylenbromid	−11	289—510
Orthonitrotoluol	−5,7	433—493	Stickoxyd	−11,4	106—179
Ameisensäure	−5,8	279—373	Aethylen I	−13,7	123—170
Propylacetat	−6	294—395	Sauerstoff	+18	61—154
Paratoluidin	+6,1	416—474	Selenwasserstoff	−23,6	232—410
Isobuttersäure	−6,3	317—426	Summa 21		

Wenn man bei der Beurteilung der Tabellen nicht den Maassstab der absoluten, sondern der procentualen Abweichung anlegt, so wird man mit der Uebereinstimmung in der Mehrzahl der Fälle zufrieden sein können. Zwar die tabellarische Zusammenstellung der Resultate nach maximalen Differenzen zeigt, dass von den 110[1]) von mir gerechneten Spannungsreihen nur 74 eine grösste Abweichung von 3 Proc. und weniger aufweisen, 15 eine solche zwischen 3 und 5 Proc., 21 über 5 Proc.[2]) Das wäre ein ungenügendes Ergebnis, da ja dann nur 66 Proc. der Resultate als brauchbar zu bezeichnen wären. In Wirklichkeit stellt sich aber das Verhältnis wesentlich

1) 109 ist die Zahl der der Rechnung unterworfenen Substanzen, davon lagen für Aethylenbromochlorid und Aethylen je 2 Reihen vor, während Jodwasserstoff, der überhaupt nur drei Beobachtungswerte enthält, wegfällt, da hier natürlich keine Differenzen auftreten können; es sind also im ganzen 110 Reihen.

2) Bei der erwähnten Zusammenstellung sind die Drucke bis zu 50 mm Hg unberücksichtigt geblieben, weil eine grössere oder geringere procentuale Abweichung bei so kleinen Werten für das Gesamtresultat nicht maassgebend sein kann.

günstiger, da bei genauer Prüfung ein Teil der Reihen wegen mangelhafter Beobachtungen überhaupt aus der Discussion ausscheidet. An der Hand einer graphischen Darstellung, wie ich sie in der Originalabhandlung für eine grosse Zahl von Reihen gegeben habe, lässt sich das leicht nachweisen.

Die Curven der schwer zu verflüssigenden Gase, z. B. Sauerstoff, Methan, Stickoxyd, auch Chlor, bilden in der Gegend von 1 oder 2 Atm. einen Knick, oder doch eine deutlich erkennbare Abflachung, die natürlich die Rankine'sche Formel nicht wiederzugeben vermag. Bei anderen Substanzen wiederum, z. B. der ganzen Gruppe der Toluole, Nitrotoluole, Toluidine, Xylole, verläuft die Curve in so merkwürdig gewellten und regellosen Formen, dass man nur auf Dissociation im Dampf schliessen kann. In diese Rubrik gehören auch die Spannungsreihen für Schwefelkohlenstoff, Selenwasserstoff, Fluormethyl, Isobuttersäure, Glycerol und viele andere Substanzen.

Bei Abzug dieser im ganzen etwa 30 fehlerhaften Reihen erhöht sich dann der Procentsatz der brauchbaren Resultate auf 90, der noch gesteigert werden könnte, wenn man die Reihen von Bertrand und Barus hier mit in Rechnung ziehen wollte. Dieses Endergebnis ist um so günstiger, als jene 90 Proc. nicht bloss kleinere Curven für niedere Drucke umfassen, sondern auch die grossen Beobachtungsreihen für Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, Essigsäure, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und seine Halogenderivate, die zum Teil bis zum kritischen Punkt reichen und Temperaturintervalle bis zu 300° umspannen.

Die Formel versagt also auch in der Nähe des kritischen Punktes nicht, obgleich für solch extreme Werte uns alle theoretischen Voraussetzungen im Stich lassen.

Man darf also behaupten, dass das Rankine'sche Gesetz sich ausgezeichnet denjenigen Beobachtungen anschliesst, welche den bekannten, halbparabelförmigen Typus der reinen Dampfpannungscurve zeigen. Im wesentlichen lassen auch die fehler haften Diagramme noch diesen allgemeinen Charakter erkennen und es würde mit einer interpolirten Curve unsere Formel zweifellos ausreichende Uebereinstimmung zeigen.

Ich hatte gehofft, dass die kritische Prüfung der Resultate einer so grossen Zahl von Reihen mir irgend eine Gesetz-

mässigkeit im Bau der Constanten der Rankine'schen Formel enthüllen würde. Dass die Mehrzahl der Substanzen diese Hoffnung täuschte, brauchte noch nicht zu entmutigen, weil ihre Constanten nach der einfachen Methode als drei Unbekannte aus drei willkürlich gewählten Bestimmungsgleichungen berechnet waren. Schwerwiegend aber war es, dass auch die Constanten der grossen Reihen, bei denen die Summe der Fehlerquadrate zu einem Minimum gemacht worden war, keine gesetzmässigen Beziehungen aufwiesen, obgleich das bei chemisch so streng zusammengehörigen Körpern, wie z. B. den drei homologen Alkoholen oder Benzol und seinen Derivaten wohl zu erwarten gewesen wäre. Die Frage konnte am ehesten entschieden werden durch eine genaue Prüfung der Constanten der Schumann'schen Ester und ich entschloss mich daher, die Constanten der homologen Glieder der oben erwähnten drei Estergruppen auf systematischem Wege, d. h. nach dem Princip der kleinsten Quadrate, zu berechnen, obwohl die nach der einfachen Methode gefundenen bereits befriedigende Resultate geliefert hatten. Ich hätte auch noch die anderen Ester der genauen Rechnung unterworfen, aber ich sah, dass die Mühe vergeblich war. Die Constanten änderten sich nur verhältnismässig wenig gegen vorher und ein Gesetz will sich trotz alledem nicht ergeben. Die Zahlen steigen und fallen ganz unregelmässig, weder zwischen den Quotienten noch den Differenzen der Constanten lässt sich eine Beziehung entdecken. Ein Zusammenhang zwischen den Spannungsreihen der Ester aber existirt in der That. Die Vermutung liegt ja nahe, dass bei gleichen Temperaturen die Dampfspannungen der homologen Glieder aller Estergruppen zu einander dasselbe Verhältnis haben, die Verhältniszahlen selbst also nur eine Function der Temperatur sind. Ich habe diese Vermutung an den Beobachtnngen Schumann's geprüft und bestätigt gefunden. Ich lasse nachstehend die Werte der Verhältniszahlen für vier verschiedene Temperaturen folgen, aus denen man die zureichende Uebereinstimmung erkennt und ersieht, wie die Zahlen mit der Temperatur stetig abnehmen.

Verhältniszahlen der Drucke für die homologen Ester bei verschiedenen Temperaturen.

1. Für $T = 310$, gemessen an Formiaten und Acetaten:

	Formiate	Acetate		Formiate	Acetate
$\frac{\text{Methyl}}{\text{Aethyl}}$	2,28	2,2	$\frac{\text{Propyl}}{\text{Isobutyl}}$	1,91	1,91
$\frac{\text{Aethyl}}{\text{Propyl}}$	2,79	2,65	$\frac{\text{Isobutyl}}{\text{Amyl}}$	2,5	—

Methylf. : Aethylf. : Propylf : Isobutylf. : Amylf. : = 30,4 : 13,3 : 4,76 : 2,5 : 1,
Methylac. : Aethylac. : Propylac. : Isobutylac. : = 28 : 12,7 : 4,76 : 2,5.

2. Für $T = 320$, gemessen an Formiaten uud Acetaten:

	Formiate	Acetate		Formiate	Acetate
$\frac{\text{Methyl}}{\text{Aethyl}}$	2,15	2,11	$\frac{\text{Propyl}}{\text{Isobutyl}}$	1,78	1,78
$\frac{\text{Aethyl}}{\text{Propyl}}$	2,6	2,5	$\frac{\text{Isobutyl}}{\text{Amyl}}$	2,5	—

Methylf. : Aethylf. : Propylf. : Isobutylf. : Amylf. : = 24,8 : 11,6 : 4,45 : 2,5 : 1,
Methylac. : Aethylac. : Propylac. : Isobutylac. : = 23,6 : 11,2 : 4,45 : 2,5.

3. Für $T = 370$, gemessen an Propionaten und Isobutiraten:

	Propionate	Isobutirate		Propionate	Isobutirate
$\frac{\text{Methyl}}{\text{Aethyl}}$	1,78	1,78	$\frac{\text{Propyl}}{\text{Isobutyl}}$	1,61	1,58
$\frac{\text{Aethyl}}{\text{Propyl}}$	2,12	2,16	$\frac{\text{Isobutyl}}{\text{Amyl}}$	2,2	2,2

Methylp. : Aethylp. : Propylp. : Isobutylp. : Amylp. : = 13,3 : 7,5 : 3,54 : 2,2 : 1,
Methylis. : Aethylis. : Propylis. : Isobutylis. : Amylis. : = 13,3 : 7,5 : 3,48 : 2,2 : 1.

4. Für $T = 390$, gemessen an Butiraten und Isobutiraten:

	Butirate	Isobutirate		Butirate	Isobutirate
$\frac{\text{Methyl}}{\text{Aethyl}}$	1,7	1,7	$\frac{\text{Propyl}}{\text{Isobutyl}}$	1,57	1,49
$\frac{\text{Aethyl}}{\text{Propyl}}$	2,05	2,0	$\frac{\text{Isobutyl}}{\text{Amyl}}$	2,0	2,0

Methylb. : Aethylb. : Propylb. : Isobutylb. : Amylb. : = 10,9 : 6,4 : 3,14 : 2 : 1,
Methylis. : Aethylis. : Propylis. : Isobutylis. : Amylis. : = 10,2 : 5,96 : 2,98 : 2 : 1.

Dieser so gegebene Zusammenhang lässt sich natürlich mathematisch sehr leicht formuliren, indem er ja nichts anderes besagt, als dass (sc. für gleiche Temperaturen)

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_3}{P_4}$$

oder

$$\log P_1 - \log P_2 = \log P_3 - \log P_4$$

ist, wenn P_1 und P_2 die Dampfdrucke zweier homologer Glieder der einen Estergruppe, P_3 und P_4 die derselben homologen einer andern Gruppe sind. Dann wird also nach unserer Formel

$$A_1 - \frac{B_1}{T} - C_1 \log T - A_2 + \frac{B_2}{T} + C_2 \log T = A_3 - \frac{B_3}{T} - C_3 \log T$$
$$- A_4 + \frac{B_4}{T} + C_4 \log T,$$

das führt nach einfacher Reduction auf die Gleichung

$$A_1 + A_4 - (A_2 + A_3) + \frac{B_2 + B_3 - (B_1 + B_4)}{T}$$
$$+ [C_2 + C_3 - (C_1 + C_4)] \log T = 0 .$$

Diese Beziehung muss, theoretisch wenigstens, für jeden Wert von T erfüllt sein, in Wirklichkeit kann sie, wenn überhaupt, nur innerhalb desjenigen Temperaturintervalles gelten, für welches unsere Constanten berechnet sind. Mit dieser Beschränkung aber giebt sie leidlich genaue Resultate. Bezeichne ich den ganzen links stehenden Ausdruck mit Δ, so wird für Methyl- und Aethylpropionat und Methyl- und Aethylbutirat, wenn

$$T = 346\,, \qquad \Delta = -\,0{,}0315\,,$$
$$T = 366\,, \qquad \Delta = -\,0{,}025\,;$$

für Aethyl- und Amylpropionat und Aethyl- und Amylbutirat, wenn

$$T = 366\,, \qquad \Delta = +\,0{,}048\,,$$
$$T = 390\,, \qquad \Delta = +\,0{,}033\,;$$

für Methyl- und Propylformiat und Methyl- und Propylpropionat, wenn

$$T = 325\,, \qquad \Delta = +\,0{,}072\,.$$

Man hat also allerdings damit eine Beziehung zwischen den Constanten der homologen Ester gewonnen, aber sie giebt im Grunde nur einen Maassstab für die grössere oder geringere Uebereinstimmung der gerechneten mit der beobachteten Curve in dem durch die jeweilige Temperatur bestimmten Punkte. Das eigentliche Gesetz für den Bau der Constanten, das dem Bildungsgesetz der homologen Ester entsprechen müsste, giebt uns obige Beziehung nicht. Es scheint mir überhaupt ein fruchtloses Bemühen, irgend einen tieferen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den Constanten construiren zu wollen.

Denn wenn man die grosse Differenz der von Bertrand und mir für die gleichen Stoffe, z. B. Methylalkohol, Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff gefundenen Werte beachtet, so erkennt man, dass in der Rankine'schen Formel die Constanten nicht bloss durch die physikalische und chemische Natur des Körpers, für den sie gelten, beeinflusst werden, sondern eben so sehr durch das Temperaturintervall, für welches sie berechnet sind. Es ist das ein abermaliger Beweis für den empirischen Charakter unserer Formel.

Auch an sich widersprechen die Werte der Constanten der Theorie. Als einen solchen Widerspruch könnte man es schon betrachten, wenn entgegen der Behauptung de Heen's der Coefficient B bei einzelnen Substanzen negativ wird. Aber de Heen's Theorie ist der speciellen und unsicheren Voraussetzungen wegen denn doch nicht beweiskräftig genug; ausserdem sind die Fälle mit negativem B bei weitem in der Minderzahl, finden sich auch nur bei solchen Reihen, die infolge fehlerhafter Beobachtungen überhaupt nur schlechte Uebereinstimmung aufweisen. Ein stricter Beweis aber, dass unsere Formel in der Fassung, in der sie hier zur Berechnung verwandt worden ist, als Formel mit drei unbestimmten Constanten, mit aller Theorie nichts zu thun hat, ist das negative Vorzeichen, dass die Constante C für viele Substanzen (vgl. Tabelle der Constanten) annimmt. Es müsste dann, da nach Rankine

$$C = \frac{c - C_p}{C_p - C_v},$$

$$C_p > c,$$

d. h. die specifische Wärme des Dampfes grösser sein, als die der Flüssigkeit, was bisher noch nirgends constatirt ist und selbst dann, wenn man mit den Technikern eine starke Veränderlichkeit von C_p mit der Temperatur annimmt[1]), unmöglich scheint, da ja auch c eine wachsende Function der Temperatur ist. Andererseits wiederum ist der Zahlenwert der Constanten c da, wo sie, wie es die Theorie verlangt, positiv ist, häufig zu gross. Berechnet man nämlich rückwärts aus C bei gegebenem c die Grösse von C_p, so erhält man meisten-

1) Mollier, Zeitschr. f. Kälteindustrie 1895 und 1896; vgl. auch Lorenz, Zeitschr. f. Kälteindustrie 1896.

teils unglaubwürdige oder ganz unmögliche Resultate. Der wahre Wert von C scheint innerhalb ziemlich enger Grenzen zu schwanken, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:[1])

Substanz	C	Substanz	C
Brom	1,7643	Aethylenchlorid	1,9385
Alkohol	3,1757	Zinnchlorid	2,68107
Aether	2,17585	Benzol	2,75925
Chloroform	2,1486	Wasser	2,1886
Schwefelkohlenstoff	1,593		

Die Zahlen können allerdings auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erheben. Denn Werte von c und C_p, die genau gleichen Temperaturen entsprechen, sind nirgends zu finden. Man ist auf Extrapolationen nach Formeln, wie sie für die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten gegeben sind. oder aber auf Mittelwerte angewiesen. Immerhin können die Zahlen als Anhalt dienen. Ich habe nun mit Hülfe dieser Werte die Gültigkeitsgrenzen der Rankine'schen Formel untersucht, wenn man sie genau nach Vorschrift der Theorie behandelt, also als solche mit zwei unbestimmten Constanten, die aus zwei Gleichungen für sehr niedere Drucke errechnet werden. Hertz war (l. c.) in dieser Weise vorgegangen und hatte bis zu 34 mm Quecksilbersäule ausgezeichnete Uebereinstimmung gefunden, darüber hinaus versagt die Formel. Ich habe die Rechnung für Aethylalkohol, Brom, Aether, Chloroform durchgeführt, die Differenzen sind schon bei einer Atmosphäre bedeutend und steigen bei höheren Drucken schliesslich bis 200 Proc. und mehr. Durchgängig und bei allen Substanzen sind die gerechneten Werte grösser als die wahren; für entsprechende Punkte ist demnach der Krümmungsradius der wirklichen Dampfspannungscurve grösser als der der

1) Die Zahlenwerte von C, wie überhaupt die aller Constanten sowohl der vorangegangenen, als der noch folgenden Reihen gelten für gemeine Logarithmen, weil nur mit diesen gerechnet wurde. Um theoretisch vergleichbare Werte zu erhalten, wären meine Zahlen überall mit dem Modulus des Brigg'schen Logarithmensystems

$$M = 0{,}434\,294\,5$$

zu dividiren.

kine'schen. Der Grund zu solch enormen Abweichungen iber nicht in der Unzulänglichkeit der Formel zu suchen, ern in den kleinen und infolge dessen ungenauen Zahlen- en der in die Bestimmungsgleichungen eingehenden Span- gen, deren Zehntel und Hundertstel hier schon eine Rolle len und auf die Grösse der Constanten Einfluss haben. Form unserer Gleichung in der oben erläuterten Gestalt zwei Constanten liefert sogar ganz brauchbare Werte, wenn nur die Bestimmungsstücke der Temperaturen und Drucke lichst an die Grenzen der Reihe verlegt. Die folgende elle giebt die Resultate derartiger Rechnung für einige per.

	Maximale Differenz in Proc.	Temperatur-intervall (abs. Temp.)
Brom	+ 1,74	256—329
Chloroform	− 3,2	273—433
Aethylenchlorid	+ 0,6	338—369
Aethylalkohol	+ 1,1	363—516
Aethyläther	+ 4,3	260—465
Zinnchlorid	+ 3	277—592
Wasser	+ 10	274—686

Ich hätte diese Rechnungsmethode gern noch auf andere stanzen ausgedehnt. Die Schwierigkeit liegt aber in der chnung von C. Der Wert für $\varkappa$ ist nur für wenige Stoffe er erforscht, das Zahlenmaterial für die specifische Wärme Dämpfe zu knapp und zu unzuverlässig. Ich habe mich chliesslich an die Regnault'schen Zahlen gehalten und diese konnte ich nur mit Auswahl benutzen, d. h. soweit gleichzeitig Dampfspannungsreihen und ein genügend zu- lssiges c bekannt waren. Aber auch die wenigen Beispiele n schon ein klares Bild. Die Uebereinstimmung in ein- en Fällen ist über Erwarten gut, besonders bei den kleinen en Brom, Aethylenchlorid, sogar bei Aethylalkohol, weil e erst bei 1200 mm Quecksilber beginnt. Wo grössere renzen auftreten, z. B. bei Benzol, Wasser, scheint die ize der Anwendbarkeit der Formel überschritten. Das peratur- bez. Spannungsintervall, für welches sie berechnet

wurden, ist zu gross. Eine Reduction dieses Intervalles in der Weise, dass die Bestimmungsstücke ein wenig näher aneinander gelegt werden, würde auch hier voraussichtlich zu befriedigenden Resultaten führen.

Es sei hier noch auf ein Gebiet der Molecularphysik hingewiesen, welches auf Grund seiner auffälligen Aehnlichkeit mit den Verdampfungsvorgängen sich als Versuchsfeld für die Anwendung unserer Gleichung ganz von selbst darbietet. Es sind dies die Erscheinungen der thermischen Dissociation.

Debray[1]), Wiedemann[2]), Pareau[3]) u. a. m. haben experimentell nachgewiesen, was Horstmann[4]) bereits durch mathematische Entwickelungen wahrscheinlich gemacht hatte, dass nämlich die Dissociationsspannung unabhängig vom Zersetzungszustand, vielmehr, wie die Dampfspannung, nur eine Function der Temperatur ist, wenigstens für alle Substanzen, welche sich ohne Condensation des Volumens dissociiren. van't Hoff[5]) schliesslich hat gezeigt, dass auch für dissociirende Flüssigkeiten ein kritischer Zustand existirt. Die Analogie ist also weitgehend und es leuchtet ein, dass die Lehre von der Dissociation für unser Gesetz eine ähnliche theoretische Basis liefert, wie die Verdampfungslehre. Hat man es aber mit einem festen, nicht schmelzbaren, dissociirenden Körper zu thun, bei dem also kritische Erscheinungen nicht eintreten können, so erscheint es fraglich, ob das Rankine'sche Gesetz auch dann noch theoretische Gültigkeit beanspruchen kann. Wenn die partielle Zersetzung hier in die vollständige übergegangen ist, hat man nicht ein einfaches Gas oder überhitzten Dampf vor sich, sondern ein Gemenge, bestehend aus einem Gas und einem festen Körper. Es lässt sich indes, wie ich zeigen will, auch für diesen weitaus häufigsten Fall der Zersetzung eines festen Körpers in ein Gas und einen festen Rückstand ein Gesetz von der Form des Rankine'schen auf

1) Debray, Compt. rend. **64.** p. 603. 1867; **66.** p. 194. 1868; **79.** p. 890. 1874.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelband, p. 474. 1874.

3) Pareau, Wied. Ann. **1.** p. 39. 1877.

4) Horstmann, Chem. Ber. **9.** p. 749. 1876.

5) J. H. van't Hoff, Chem. Ber. **18.** p. 2088. 1885.

ganz analogem Wege wie bei der Verdampfung herleiten. Ich habe die Entwickelung der von Guldberg zur Herleitung des Dampfspannungsgesetzes benutzten genau entsprechend gestaltet und kann mich daher hier kurz fassen.

Man denke sich die Masseneinheit der zu dissociirenden Substanz in einem ersten Process bei T_0 im Vacuum bis zur völligen Zersetzung dissociirt, sodann bei constantem Volumen von T_0 auf T erwärmt und in einem zweiten Process von T_0 ohne Gasentwickelung auf T gebracht und bei T ohne äussere Arbeitsleistung zersetzt. Dann findet man in einer der Guldberg'schen entsprechenden Schlussfolgerung die innere Zersetzungswärme

$$R_i = U - u + \text{const.},$$

wo U die innere Energie der zersetzten Masse nach Erwärmung von T_0 auf T und u die innere Energie der unzersetzen Substanz gleichfalls nach Erwärmung von T_0 auf T ist. Seien U_1 und U_2 die auf den festen Rückstand und das Gas bezogenen Teilwerte von U und betrage die Menge des entwickelten Gases, also des überhaupt vorhandenen, $X\,kg$, so ist für das Residuum

$$U_1 = c_1(T - T_0)(1 - X) + U_{0_1},$$

wo c_1 die specifische Wärme des Residuums und für das Gas

$$U_2 = C_v X(T - T_0) + U_{0_2},$$

wo C_v die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, also

$$U = c_1(T - T_0)(1 - X) + U_{0_1} + C_v X(T - T_0) + U_{0_2}.$$

Sei c ferner die specifische Wärme des einheitlichen Körpers, so ist

$$u = c(T - T_0) + u_0$$

und es wird

$$X R_i = [c_1(1 - X) - c + C_v X]\,T \underbrace{- [c_1(1 - X) - c + C_v X]\,T_0 + U_{0_1} + U_{0_2} - u_0 + \text{const.}}_{H}$$

Der Coefficient X tritt hier zu R_i hinzu, weil nicht die ganze Masseneinheit, sondern nur X Teile davon der Dissociation unterworfen sind. Die Clapeyron'sche Gleichung lässt sich also in der Form ansetzen

$$X\left(\frac{s - \sigma}{J}\right)\left[T\frac{dP}{dT} - P\right] = [c_1(1 - X) - c + C_v X]\,T + H.$$

Nach Einführung der bekannten Vernachlässigungen und Beschränkungen und nach Integration der Differentialgleichung wie bei Guldberg erhält man schliesslich die Lösung

$$\log P = A - \frac{HJ}{R} \frac{1}{T} - \left[\frac{c - c_1 + X(c_1 - C_p)}{X(C_p - C_v)} \right] \log T,$$

oder die allgemeine Rankine'sche Form

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T.$$

Der Coefficient von $\log T$ ist eine Constante, denn ausser den specifischen Wärmen des ursprünglichen Körpers, des Gases und des festen Rückstandes tritt darin nur die Grösse X auf, die allein von der chemischen Zusammensetzung des Körpers abhängt. Man erkennt auch ohne weiteres, dass der Coefficient C den Wert des Rankine'schen in der Dampfspannungsformel annimmt, sobald $c = c_1$ wird, sobald also keine chemische Zersetzung, sondern nur eine physikalische Aenderung, eine Aenderung des Aggregatzustandes vorliegt.

Selbstverständlich lässt sich dieses Dissociationsspannungsgesetz auch auf anderen Wegen ableiten, z. B. mit Hülfe des Entropiebegriffes.[1]) Nach dem obigen dürfte sich die nähere Ausführung dieses Beweises erübrigen.

Der Versuch, das Rankine'sche Gesetz nunmehr auch rechnerisch an den Dissociationsvorgängen krystallwasserhaltiger Salze sowie von kohlensaurem Kalk und Kalium- und Natriumwasserstoff zu erproben, ist allerdings nicht in dem Maasse gelungen, wie der entsprechende Versuch bei der Verdampfung. In Anbetracht aber der Schwierigkeit der Messung von Zersetzungsspannungen wird man hier bei weitem keine so genaue Uebereinstimmung fordern und erwarten können. Zur Hälfte wird die Incongruenz in diesem Falle den experimentellen Zahlen zur Last fallen. In der Originalabhandlung habe ich das wiederum durch graphische Darstellung veranschaulicht. So zeigt die Form der Curven von Jodsäurehydrat, Barythydrat, kohlensaurem Kalk deutlich die Beobachtungsfehler. Auffallend ist auch die Form der Curven für Kaliumwasserstoff und Natriumwasserstoff. Während die anderen Spannungscurven in allen Teilen deutliche Concavität nach

1) G. Bertrand, Thermodynamique p. 188.

oben aufweisen, steigt hier der rechte Ast der Curve genau geradlinig an, sodass für diese ganze Strecke Proportionalität zwischen Temperatur- und Spannungszuwachs existirt. Da beide Diagramme für Kaliumwasserstoff sowohl als für Natriumwasserstoff unverkennbar von ein und demselben Typus sind, so ist eine Ungenauigkeit oder Zufälligkeit fast ausgeschlossen. Es erklärt aber auch die bedeutende Abweichung zwischen den beobachteten und den errechneten Werten, da nach Rankine die Spannung eine transcendente Function der Temperatur ist, während sie in der zweiten Hälfte der beobachteten Curve in linearer Abhängigkeit erscheint. Im übrigen lassen auch hier die Diagramme, wie die Dampfspannungscurven, den Einfluss der Lage der Bestimmungsstücke erkennen, durch deren passendere Wahl die Differenzen wiederum kleiner gehalten werden können. Hier war indes nur die Absicht, zu zeigen, dass das Rankine'sche Gesetz auch die Dissociationsspannungen mit genügender Annäherung wiedergiebt.

Das Gesamtergebnis obiger Untersuchungen lässt sich etwa in folgenden Worten zusammenfassen:

Die verschiedenen Ableitungen des Rankine'schen Gesetzes haben gleichen Wert und weisen grösstenteils auf eine gemeinsame Quelle. Das Gesetz besitzt theoretische Gültigkeit nur für sehr niedere Spannungen, für welche der Mariotte'sche Satz als erfüllt betrachtet werden darf, dagegen empirische Berechtigung und praktische Brauchbarkeit weit darüber hinaus, für einzelne Substanzen sogar bis zum kritischen Punkt. Es ist als Dampf- wie als Dissociationsspannungsformel verwendbar und leistet im ersteren Falle bei Reihen von mässigem Umfang sogar noch als Formel mit zwei unbestimmten Constanten gute Dienste.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Graetz für die mir erteilten wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle noch meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

(Eingegangen 4. October 1900.)

---

4. *Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und von geschmolzenen Metallen durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Capillarwellen; von Leo Grunmach.*[1])

Die unter der Wirkung des Moleculardruckes auf Flüssigkeitsoberflächen zu stande kommenden „Capillarwellen" sind zuerst von Faraday[2]) und später von Scott Russell[3]) beobachtet und untersucht, und in neuerer Zeit an mehreren Flüssigkeiten nach verschiedenen Erregungsmethoden von Hrn. L. Matthiessen[4]) studirt worden. Lord Kelvin[5]) hat dann, ausgehend von hydrokinetischen Betrachtungen, für Flüssigkeitswellen, welche in hinreichend tiefen und weiten Gefässen unter der gemeinsamen Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung erzeugt werden können, eine Beziehung abgeleitet zwischen ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ihrer Wellenlänge, nämlich

$$v^2 = g\frac{\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi}{\lambda}\frac{\alpha}{\sigma}, \tag{1}$$

in welcher v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, g die Beschleunigung durch die Schwere, λ die Wellenlänge, α die Oberflächenspannung und σ die Dichte der Flüssigkeit bedeutet. Die Discussion der Formel führte Lord Kelvin zu der durch das Experiment bestätigten Folgerung, dass es ein Minimum für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit geben müsse, welches man erhält, wenn man die Gleichung nach λ differenzirt

1) L. Grunmach, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. Nr. 1. p. 13. 1899. Vom Verfasser zuerst auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf vorgetragen am 20. September 1898.

2) M. Faraday, Pogg. Ann. 26. p. 193. 1831.

3) S. Russell, Rep. Brit. Assoc. 7. 1834; 12. 1842.

4) L. Matthiessen, Pogg. Ann. 134. p. 107. 1868; 141. p. 375. 1870.

5) W. Thomson, Phil. Mag. 42. p. 368. 1871.

und hernach $dv/d\lambda$ gleich Null setzt. Es ergiebt sich dann für das Minimum der Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$v_{\min} = \sqrt{2\sqrt{\frac{g\,\alpha}{\sigma}}}$$

und die diesem Minimum entsprechende Wellenlänge

$$\lambda_{\min} = 2\,\pi\sqrt{\frac{\alpha}{g\,\sigma}}.$$

Wellen, deren Länge kleiner ist, als dieser Wert, nennt **Thomson** „ripples“ (Kräuselungen, Kräuselwellen); sie werden in ihrem Entstehen und Fortbestehen nur in geringem Maasse von der Schwere beeinflusst, während man mit „capillary ripples“ Wellen von noch kleinerer Wellenlänge (Capillarwellen) zu bezeichnen pflegt, welche von der Schwere nahezu unabhängig und nur durch die Oberflächenspannung bedingt sind. Für solche Wellen kann man daher das erste Glied auf der rechten Seite der Thomson'schen Gleichung vernachlässigen, und man erhält, wenn man $v^2 = n^2\lambda^2$ setzt, wo n die Anzahl der Schwingungen der Flüssigkeit in der Secunde bedeutet,

(2)
$$\alpha = \frac{1}{2\,\pi}\,\sigma\,n^2\,\lambda^3.$$

Mittels dieser Formel lässt sich also die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (in Dynen pro Centimeter) berechnen, wenn ihre Dichte, die Anzahl ihrer Schwingungen und deren Wellenlänge (in Centimeter) bekannt ist. Zur Reduction auf Gramm/Centimeter ist α durch $g = 981{,}28$ zu dividiren.

Die experimentelle Bestätigung der Richtigkeit der Thomson'schen Formel hat nun zuerst Hr. Matthiessen[1]) geliefert durch sinnreiche, von ihm angegebene und angewandte Messungsmethoden, insbesondere mit Hülfe von tönenden Stimmgabeln, an deren Zinken feine Stifte befestigt waren, durch deren Schwingungen Wellen auf den Flüssigkeiten erregt wurden. Fast gleichzeitig hat Lord Rayleigh[2]) dieselbe

1) L. Matthiessen, Wied. Ann. **38.** p. 118. 1889.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **30.** p. 386. 1890. Vgl. auch Proc. Roy. Soc. **47.** p. 367. 1890, sowie die früheren Arbeiten: Phil. Mag. April und Juli 1883.

Methode angewandt, um die Oberflächenspannung von Wasser, welches mit äusserst dünnen Fettschichten bedeckt ist, zu messen. Hr. C. Michie Smith[1]) hat dann photographische Aufnahmen von auf Quecksilber und auf Wasser erzeugten Capillarwellen gemacht und durch Ausmessung derselben Werte für die Capillarconstanten abgeleitet, welche aber eine geringe innere Uebereinstimmung zeigen, und welche der Verfasser selbst deshalb auch als nur vorläufige bezeichnet. Solche photographische Aufnahmen sind mehrere Jahre später auch ausgeführt worden von Hrn. J. H. Vincent[2]), aber nicht in der Absicht, um durch deren Ausmessung die Oberflächenspannung zu bestimmen, sondern um an ihnen die Erscheinungen der Spiegelung, Interferenz und Beugung darzustellen. In einer früheren Arbeit[3]) hatte Hr. Matthiessen die Isoperiodicität der Schwingungen der erregenden Stimmgabeln und der Molecüle der Flüssigkeit nachgewiesen, sodass die vorhin gemachte Voraussetzung, dass die Schwingungsanzahl n der Flüssigkeit bekannt sei, gleichbedeutend ist mit der leicht zu erfüllenden Bedingung, dass die Schwingungsanzahl der erregenden Stimmgabel bekannt sei. Zur Erzeugung der Capillarwellen taucht man also eine in einem festen Stativ gelagerte Stimmgabel von hoher Schwingungsanzahl mit den an ihren beiden Zinken befindlichen feinen Stiften in ein weites, mit der Flüssigkeit gefülltes Gefäss etwa 1—2 mm tief ein und bringt sie zum Tönen; es entstehen dann auf der Niveaufläche um die Spitzen als Centren zwei fortschreitende Kreiswellensysteme und zwischen den Spitzen ein System stehender Interferenzwellen, hyperbelförmiger, in der Axe äquidistanter Rippungen, deren Knoten und Bäuche sich durch die Spiegelwirkung gekrümmter Flächen als scharfe, dunkle und helle Linien abheben. Hr. Matthiessen hatte bei seinen Versuchen die Stifte an den Zinken der Stimmgabel mit Wachs befestigt und die Wellenlänge λ gemessen, indem er über die Flüssigkeitsoberfläche einen Stangenzirkel von bekannter Spitzenentfernung hielt und eine möglichst grosse Anzahl der

---

1) C. Michie Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. **17.** p. 115. 1890.

2) J. H. Vincent, Phil. Mag. (5) **43.** p. 411. 1897. Vgl. ferner Dorsey, Phil. Mag. (5) **44.** p. 369. 1898.

3) L. Matthiessen, Wied. Ann. **32.** p. 626. 1887.

zwischen den Spitzen desselben liegenden Knotenlinien der Interferenzwellen direct abzählte.

Für Präcisionsmessungen erscheint indessen diese Art der Wellenlängenmessung nicht ausreichend, auch muss für eine sicherere Befestigung der Stifte Sorge getragen werden, da eine Unsicherheit in der Bestimmung der Schwingungsanzahl oder der Wellenlänge eine zweimal, bez. dreimal so grosse Unsicherheit in der Bestimmung der Oberflächenspannung zur Folge hat. Differenzirt man die Gleichung (2) nach n und nach λ, so zeigt sich, dass bei Anwendung einer Stimmgabel von etwa 253 Schwingungen in der Secunde eine Unsicherheit von einer Schwingung für die Bestimmung der Oberflächenspannung des Quecksilbers eine Unsicherheit von etwas mehr als 1 Proc. und für die des Wassers von 0,8 Proc. zur Folge hat, und dass ein Fehler von nur 0,01 mm der Wellenlänge bereits einen Fehler von 2,5 Proc. in der Grösse der Oberflächenspannung des Quecksilbers und einen Fehler von 1,5 Proc. von der des Wassers bedingt.

Bei der von mir benutzten Stimmgabel sind die beiden genau gleich langen Stahlspitzen mit feinen Gewinden versehen und in die unteren Flächen der Zinken fest eingeschraubt. Mit ihrem Fusse ist die Stimmgabel in einen parallelepipedischen Halter aus Eichenholz eingeschraubt. Bei den Versuchen wird sie in verticaler Lage in einem Stativ von folgender Form befestigt: Eine starke nivellirbare Grundplatte trägt zwei solide verticale Säulen, welche durch zwei starke, in derselben Verticalebene liegende horizontale Querbalken miteinander verbunden sind. In der Mitte dieser Querbalken befinden sich quadratische Oeffnungen, welche genau gleich sind und genau vertical untereinander liegen, und durch welche der quadratisch geformte Stimmgabelhalter mit sanfter Reibung geführt und mittels zweier Druckschrauben unverrückbar festgeklemmt werden kann.

Von der anfänglichen Absicht, die Stimmgabel elektromagnetisch zu erregen, bin ich zurückgekommen, nachdem mehrere mit anderen Stimmgabeln nach dieser Richtung hin angestellte Vorversuche ergeben hatten, dass durch Veränderungen des Magnetismus und abwechselnde Magnetisirung und Entmagnetisirung die Schwingungsanzahl verändert werden kann. Ihre Erregung erfolgte deshalb durch Anschlagen der

Methode angewandt, um die Oberflächenspannung von Wasser, welches mit äusserst dünnen Fettschichten bedeckt ist, zu messen. Hr. C. Michie Smith[1]) hat dann photographische Aufnahmen von auf Quecksilber und auf Wasser erzeugten Capillarwellen gemacht und durch Ausmessung derselben Werte für die Capillarconstanten abgeleitet, welche aber eine geringe innere Uebereinstimmung zeigen, und welche der Verfasser selbst deshalb auch als nur vorläufige bezeichnet. Solche photographische Aufnahmen sind mehrere Jahre später auch ausgeführt worden von Hrn. J. H. Vincent[2]), aber nicht in der Absicht, um durch deren Ausmessung die Oberflächenspannung zu bestimmen, sondern um an ihnen die Erscheinungen der Spiegelung, Interferenz und Beugung darzustellen. In einer früheren Arbeit[3]) hatte Hr. Matthiessen die Isoperiodicität der Schwingungen der erregenden Stimmgabeln und der Molecüle der Flüssigkeit nachgewiesen, sodass die vorhin gemachte Voraussetzung, dass die Schwingungsanzahl n der Flüssigkeit bekannt sei, gleichbedeutend ist mit der leicht zu erfüllenden Bedingung, dass die Schwingungsanzahl der erregenden Stimmgabel bekannt sei. Zur Erzeugung der Capillarwellen taucht man also eine in einem festen Stativ gelagerte Stimmgabel von hoher Schwingungsanzahl mit den an ihren beiden Zinken befindlichen feinen Stiften in ein weites, mit der Flüssigkeit gefülltes Gefäss etwa 1—2 mm tief ein und bringt sie zum Tönen; es entstehen dann auf der Niveaufläche um die Spitzen als Centren zwei fortschreitende Kreiswellensysteme und zwischen den Spitzen ein System stehender Interferenzwellen, hyperbelförmiger, in der Axe äquidistanter Rippungen, deren Knoten und Bäuche sich durch die Spiegelwirkung gekrümmter Flächen als scharfe, dunkle und helle Linien abheben. Hr. Matthiessen hatte bei seinen Versuchen die Stifte an den Zinken der Stimmgabel mit Wachs befestigt und die Wellenlänge λ gemessen, indem er über die Flüssigkeitsoberfläche einen Stangenzirkel von bekannter Spitzenentfernung hielt und eine möglichst grosse Anzahl der

1) C. Michie Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. **17**. p. 115. 1890.

2) J. H. Vincent, Phil. Mag. (5) **43**. p. 411. 1897. Vgl. ferner Dorsey, Phil. Mag. (5) **44**. p. 369. 1898.

3) L. Matthiessen, Wied. Ann. **32**. p. 626. 1887.

liegenden Intervalle mittels des durch die Mikrometermessschraube zu bewegenden Verticalfadens abgezählt und die Entfernung *a b* gemessen durch die Differenz der beiden Ablesungen, die man an der Trommel der Messschraube erhält, einmal, wenn der Verticalfaden auf *b*, und dann, wenn er auf *a* eingestellt wird. Zur Auswertung der Schraube wurde mittels derselben vor und nach jeder Messungsreihe die Entfernung der Stimmgabelspitzen gemessen, welche andererseits durch zahlreiche Messungsreihen mittels eines Horizontalcomparators bestimmt ward.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem weiten, tiefen Porzellangefäss, welches auf einer nivellirbaren Eisenplatte ruht. Dem senkrecht zur Stimmgabelaxe befindlichen Mikroskop gegenüber ist ein regulirbarer Spalt aufgestellt, welcher durch eine hinter ihm befindliche elektrische Glühlampe nebst Beleuchtungslinse beleuchtet wird. Lichtquelle, Linse und Spalt sind in solcher Entfernung und Höhe hinter dem Flüssigkeitsgefäss aufgestellt, dass das von der Flüssigkeitsoberfläche reflectirte Spaltbild im Gesichtsfeld des passend geneigten Ablesemikroskops erscheint.

Der Untersuchung unterworfen wurden bisher Quecksilber, welches im Vacuum destillirt worden war, destillirtes Wasser, welches gleichfalls in einer silbernen, innen stark vergoldeten Destillationsblase kurz vor den Versuchen destillirt worden war, ferner absoluter Alkohol, Zuckerlösungen verschiedener Concentration, russisches Leuchtöl und amerikanisches Mineralöl, deren Dichten vor und nach den Versuchen sorgfältigst mittels Normalaräometer ermittelt worden waren. Die Mehrzahl der Versuche mit diesen Flüssigkeiten ist von mir während der letzten zwei Jahre im grossen, auf constanter Temperatur zu erhaltenden Comparatorsaal der Normal-Aichungs Commission ausgeführt worden. Die ganze Versuchsanordnung befand sich auf einem der isolirten Pfeiler des Saales. Eine ausführliche Mitteilung und eingehende Discussion dieser Versuche und ihrer Ergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen. Hier sei nur vorläufig, um ein Bild von der Anordnung der Beobachtungen und deren Berechnung zu geben, eine Beobachtungsreihe für *Quecksilber* mitgeteilt:

Spitzenentfernung *vor* Messung d. Wellenl. = 2489,62 p (Mikrometerparte
" *nach* " " " = 2485,02 p "

Mittel = 2487,32 p = 2,0474 cm.

10 Intervalle $= 10 \cdot \frac{\lambda}{2}$ = 860,4 p
859,6
861,8
861,4
859,9
861,5
860,1
861,4
860,9
860,4
863,4
862,1
859,4
862,2
862,4

Mittel = 861,13 p; hieraus λ = 0,1418 cm,

Korrig. Temp. t vor der Messung = 20,0
" " nach " " = 20,1

Mittel: t = 20,1

Dichte des Quecksilbers σ_t = 13,546
Schwingungsanzahl n_t = 253,11
Erdbeschleunigung g = 981,28

also

$$\alpha = \frac{1}{2\pi g} \sigma_t n_t^2 \lambda^3 = 0{,}401 \text{ g/cm}.$$

Auf diese Weise haben sich folgende Werte der Oberflächenspannung in Grammcentimeter bei ca. 20° C. ergeben:

		Vergleichswerte, gewonnen aus Versuchen nach der Steighöhenmethode:
Für Quecksilber	0,400	—
Für destillirtes Wasser . . .	0,075	0,074
Für absoluten Alkohol . . . (spec. Gewicht 0,7969)	0,027	0,029
Für russisches Leuchtöl . . (spec. Gewicht 0,822)	0,031	0,033
Für amerikanisches Mineralöl (spec. Gewicht 0,756)	0,030	0,031
Für 19 proc. Zuckerlösung . . (spec. Gewicht 1,080)	0,067	0,069
Für 30 proc. Zuckerlösung . . (spec. Gewicht 1,131)	0,063	0,067

Diese Werte, welche möglicherweise noch eine kleine Correctur erhalten können, da alle Controlrechnungen noch nicht ausgeführt sind, zeigen eine gute Uebereinstimmung mit Werten, welche aus ausgedehnten, nach der Steighöhenmethode an der Normal-Aichungs-Commission angestellten Beobachtungen folgen.

Der Wert für Quecksilber ist aus zahlreichen Messungen gewonnen und bezieht sich auf *reines Quecksilber*, welches nach der Destillation in einer bis an den Hals gefüllten und verschlossenen Glasflasche einen Tag lang aufbewahrt und unmittelbar vor den Messungen durch ein Filter aus Conceptpapier in die Porzellanschale hineinfiltrirt worden war.[1]) Denselben Wert 0,40 erhielt ich, als ich die Porzellanschale durch eine zur Erde abgeleitete eiserne Schale ersetzte. Bleibt das Quecksilber, vor Staub oder Verunreinigung geschützt, längere Zeit (Tage lang) mit der atmosphärischen Luft in Berührung, so sinkt der Wert der Oberflächenspannung allmählich von 0,40 bis auf 0,34.

Ich habe nun weiter die Capillarwellenmethode angewandt zur Bestimmung der *Capillarconstanten von schmelzenden und geschmolzenen Metallen.*

Zweierlei Schwierigkeiten sind bei diesen Versuchen vor allem zu überwinden: die erste besteht darin, eine reine, glänzende, *oxydfreie* Metallspiegeloberfläche zu erhalten, die zweite darin, *jede fremde Erschütterung zu vermeiden.* Die erste Schwierigkeit, welche eine Folge davon ist, dass die unedlen geschmolzenen Metalle sehr leicht an der Luft oxydiren, konnte dadurch gehoben werden, dass über der zu beob-

1) Die Zeit, welche infolge des Filtrirens bis zum Beginn der Beobachtungen verfloss, betrug wohl eine halbe Stunde und darüber. Bei weiteren Versuchen, welche ich inzwischen gemeinsam mit Hrn. Karl Luyken zur Bestimmung der Capillarconstanten von Quecksilber gegen Wasser und gegen verdünnte Schwefelsäure verschiedener Concentration ausgeführt habe, und über welche demnächst ausführlich berichtet werden soll, war durch Anwendung eines geeigneten Doppeltrichterapparates die Möglichkeit geboten, in jedem beliebigen Zeitmomente eine frische, reine Quecksilberoberfläche herzustellen und unmittelbar darauf, so zu sagen in statu nascendi, die Oberflächenspannung zu messen. Hierbei erhielten wir den Wert 0,50, der aber sofort herabsank und von Minute zu Minute kleiner wurde, um sich allmählich dem oben angeführten, für längere Zeit constant bleibenden Werte zu nähern.

achtenden Metalloberfläche künstlich eine Stickstoff- oder eine Kohlensäureatmosphäre geschaffen wurde. Zu diesem Zwecke wurden aus mit comprimirtem Stickstoff bez. mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Bomben die Gase, nachdem sie zuvor gereinigt, getrocknet und genügend vorgewärmt waren, aus einem mit einer Löcherreihe versehenen Kranze in schwachem, continuirlichen Strome in das Erhitzungsgefäss, in welchem sich der Metallspiegel bilden sollte, geleitet. Das Erhitzungsgefäss bestand ursprünglich aus zwei halbkugelförmigen, mit Stutzen versehenen Eisenschalen, die durch eine kurze, schwach geneigte Eisenröhre miteinander verbunden waren. In der höher gelegenen Schale wurde das Metall bis zum Schmelzen und etwas darüber erwärmt und hernach bei vorsichtiger Lüftung eines metalldicht schliessenden conischen Stopfens durch die vorher erwärmte Verbindungsröhre in die etwas tiefer gelegene, gleichfalls vorher auf die erforderliche Temperatur erwärmte Eisenschale geleitet, in welcher sich dann eine tadellos reine Metallspiegeloberfläche ausbildete. Später wurde dieses Erhitzungsgefäss ersetzt durch ein einfacheres, welches im wesentlichen aus zwei concentrischen Eisenschalen bestand (Fig. 2). In der äusseren Schale wurde das Metall zunächst zum Schmelzen gebracht und dann die innere, mit einem übergreifenden Rande versehene Schale eingesetzt; in dieser bildete sich dann nach vorsichtiger Lüftung des eine Kreisöffnung im Boden verschliessenden Stopfens eine Metallspiegelfläche aus, wie sie schöner nicht vom reinsten Quecksilber erhalten werden konnte. Im Laufe der Versuche erwies es sich noch als einfacher und zweckmässiger, die innere Schale, nachdem in der äusseren die oberste geschmolzene Metallschicht mittels eines Stahlmessers bei Seite gefegt war, direct ohne den verschliessenden Stopfen aufzusetzen. Durch die kreisrunde, *absolut rein* zu haltende

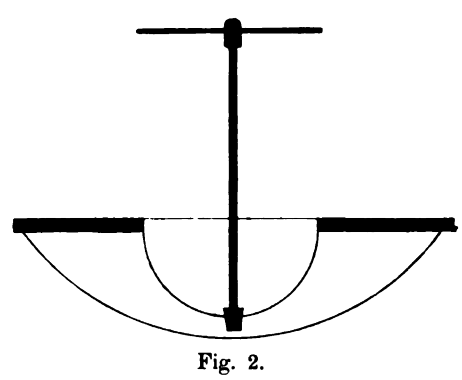


Fig. 2.

Oeffnung im Boden steigt dann das flüssige Metall in die innere Schale auf und bildet in ihr einen vollkommenen Spiegel.

Eine zweite bei weitem grössere Schwierigkeit liegt in der Notwendigkeit der Vermeidung jeder fremden Erschütterung. Die Versuche mit den geschmolzenen Metallen habe ich im physikalischen Laboratorium unserer Hochschule ausgeführt; auch hier benutzte ich für die Aufstellung einen der isolirten Pfeiler. Das Erhitzungsgefäss durfte aber jetzt nicht auf die starke Grundplatte des Stimmgabelstativs aufgestellt werden, weil durch die Schwingungen der Stimmgabel störende Vibrationen des Stativs hervorgerufen wurden, sondern es musste in der Grundplatte ein grosser kreisförmiger Ausschnitt gemacht werden, welcher es ermöglichte, Erhitzungsgefäss und Stimmgabelstativ, *beide unabhängig voneinander*, auf dem Pfeiler aufzustellen.

Nachdem dann das Metall zum Schmelzen gebracht, auf die soeben beschriebene Weise ein schöner reiner Metallspiegel gebildet und die mit grosser Vorsicht in denselben 1—2 mm tief eingeführte Stimmgabel erregt worden war, bildete sich das Wellensystem sofort mit grosser Schärfe aus; dasselbe blieb indessen, vermutlich weil die Schwingungen sehr schnell durch das flüssige Metall gedämpft werden, nur zu kurze Zeit bestehen, um mit der Sicherheit und Genauigkeit abgezählt und ausgemessen werden zu können, wie bei den gewöhnlichen Flüssigkeiten. Immerhin betrug die Zeitdauer, während welcher die Interferenzlinien deutlich sichtbar waren, einige Secunden. Ich nahm deshalb zur Photographie meine Zuflucht und es gelang mir, mit freundlicher Unterstützung meines Freundes und Collegen, des Hrn. O. Raschdorff, sowie der Herren Stud. E. Neuberg und E. Strunz, bei Anwendung von Sonnenlicht, welches vom Heliostaten reflectirt wurde, und auch bei elektrischem Licht gute und übereinstimmende photographische Aufnahmen zu erhalten von Capillarwellen, welche auf flüssigem Blei, auf flüssigem Zinn und auf verschiedenen leicht flüssigen Legirungen durch die Schwingungen der Stimmgabel erregt wurden.[1]) Diese photographischen Aufnahmen wurden

1) Dieselben waren während der Naturf.-Versamml. zu Düsseldorf (September 1898) in der „Ausstellung betreffend die Photographie im Dienste der Wissenschaft" ausgestellt und wurden in der Sitzung der physik. Gesellschaft objectiv dargestellt.

mikrometrisch ausgemessen, und unter Benutzung der zugehörigen photographischen Aufnahmen der bekannten Spitzenentfernung die Wellenlängen in Millimeter ausgewertet. Auf diese Weise wurden die specifischen Cohäsionen und die Oberflächenspannungen für Blei, Zinn, die Blei-Zinnlegirung $PbSn_3$, Wood'sche, Rose'sche und Lipowitz'sche Legirung bestimmt, indem für flüssiges Blei, flüssiges Zinn und die flüssige Blei-Zinnlegirung die von den Herren Vicentini und Omodei[1]) bestimmten specifischen Gewichte und für die anderen Legirungen die von mir auf pyknometrischem Wege bestimmten specifischen Gewichte, deren Werte ich indessen noch nicht als definitive betrachtet wissen möchte, zu Grunde gelegt wurden. Die Metalle sind als *chemisch rein* (elektrolytisch dargestellt) von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen worden, die Legirungen habe ich selbst aus ihnen durch mehrfaches sorgfältiges Umschmelzen dargestellt.

Es ergab sich für:

	Temperatur	Spec. Gewicht	Oberflächenspannung in Grammcentimeter
Wood's Legirung	145° C.	9,52	0,345
Rose's Legirung	145	9,34	0,350
Lipowitz' Legirung	160	9,58	0,334
Zinn-Bleilegirung	215	8,05	0,394
Zinn	240	6,988	0,359
Blei	335	10,645	0,482

Für Zinn und Blei liegen Vergleichswerte vor, bei annähernd denselben Temperaturen, gewonnen nach der *Tropfenmethode*, welche Hr. Quincke[2]) in seiner grundlegenden Abhandlung zuerst über diesen Gegenstand mitteilt und auf eine grosse Anzahl von Metallen angewandt hat, und ausserdem Werte, welche Hr. Siedentopf[3]) nach der Helmholtz-König'schen *opthalmometrischen Methode*[4]) der Messung der Krümmung an den Kuppen von Tropfen bestimmt hat:

---

1) G. Vicentini u. D. Omodei, Atti della R. Acc. di Torino **23.** p. 38. 1887; **24.** p. 177. 1888.

2) G. Quincke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin **27.** p. 132. Febr. 1868 und Pogg. Ann. **134.** p. 356. 1868; **135.** p. 621. 1868.

3) H. Siedentopf, Inaug.-Dissert., Göttingen, p. 39. 1897.

4) A. König, Wied. Ann. **16.** p. 1. 1882.

	Quincke	Siedentopf	Grunmach
Zinn =	0,598	0,624	0,359
Blei =	0,457	0,519	0,482

Während die Werte für Blei eine in Anbetracht der Schwierigkeit der Versuche und der Unsicherheit in der Kenntnis der specifischen Gewichte gute Uebereinstimmung zeigen, weichen die Werte für Zinn beträchtlich voneinander ab.

Ich habe auch mit den reinen Metallen Cadmium und Wismut Versuche angestellt, bin aber bei diesen noch nicht zu befriedigenden Resultaten gelangt, sodass ich noch nicht habe feststellen können, ob und welch' ein Zusammenhang zwischen den Capillarconstanten der leicht schmelzbaren Legirungen und denen ihrer componirenden Bestandteile besteht, und ob für diese die Quincke'sche Hypothese zutreffend ist, dass sich ihre specifischen Cohäsionen wie die ganzen Zahlen 1, 2, 3 . . . verhalten. Des weiteren sind von mir zahlreiche Versuche ausgeführt worden, bei denen über der flüssigen Metalloberfläche sich eine hochsiedende durchsichtige Flüssigkeit (z. B. reines Anilin, Olivenöl, Phenantren etc.) befand, durch welche hindurch die Oberflächenwellen leicht und sicher mittels des Mikrometermikroskops gemessen und die Oberflächenspannung der flüssigen Metalle gegen jene Flüssigkeiten und letzterer gegen Luft bestimmt wurden.

In derselben Weise wurde Quecksilber unter einer Schicht von reinem absoluten Alkohol bei tiefen Temperaturen beobachtet, und es ergab sich als Mittel aus zwei vollständig übereinstimmenden Reihen als:

Oberflächenspannung von reinem Quecksilber gegen absoluten Alkohol in Grammcentimeter

bei 18° C.	kurz vor dem Erstarren / beim Schmelzen — unter dem flüssigen Quecksilber befindet sich noch festes Quecksilber
0,373	0,400

Auf diese Weise lassen sich die Capillarwellen sicher *bis zur Erstarrung* der Metalle messend verfolgen.

(Eingegangen 18. October 1900.)

3. Druck und Temperatur im elektrischen Funken; von Eduard Haschek.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Math.-naturw. Klasse 109. (IIa.) Juli 1900.)

Wenn wir die einzelnen Fälle der elektrischen Entladungen betrachten, können wir zwei grosse Gruppen unterscheiden. Mit Hülfe des Spectroskops erkennen wir nämlich, dass in dem einen Falle in der Entladungsbahn nur oder fast nur das Gas leuchtet, das die Elektroden umgiebt, während im anderen Falle das Spectrum des Gases fast ganz zurücktritt und nur Elektrodenmaterial sich in der Funkenbahn befindet. Wenn auch diese Scheidung eine rein äusserliche ist und wir im speciellen Falle vielleicht zweifeln können, ob wir ein Phänomen der ersten oder zweiten Art vor uns haben, so giebt uns doch diese Einteilung einen Fingerzeig, auf welchem Wege sich eine Vorstellung von der Mechanik der Entladung finden lässt. Es ist selbstverständlich, dass wir kein vollständig genaues Bild der Erscheinung bekommen werden. Wir müssen uns vielmehr, wie so oft in der Physik, einen möglichst einfachen Fall construiren, um daran die Erscheinung zu studiren.

Der Versuch, der uns Einblick in die Mechanik der Entladung gestattet, rührt von Schuster[1]) her. Schuster hat auf einem rasch bewegten Film das Spectrum des elektrischen Funkens photographirt und gefunden, dass die Spectrallinien gegen die Richtung des Spectrums, also die Normale zum Spalt, geneigt sind. Diese Neigung ist in den verschiedenen Entfernungen von der Mitte verschieden und rührt davon her, dass die leuchtenden Teilchen zuerst nahe an den Elektroden auftreten und dann erst successive weiter gegen die Mitte der Entladungsbahn gelangen. Ein ganz ähnliches Bild geben auch die bekannten Aufnahmen von Feddersen. Wir sehen auch hier, dass das Leuchten früher in der Nähe der Elektroden auftritt, als in der Mitte der Funkenbahn. Die einfachste Erklärung, die wir uns für diese Erscheinung geben können,

1) A. Schuster, Nature 57. p. 17. 1897; 59. p. 350. 1899.

ist, dass die Teilchen, welche als Lichterreger fungiren, mit gewissen Geschwindigkeiten von den Elektroden abfliegen. Schuster hat auf seinen Aufnahmen diese Geschwindigkeiten für Zink bestimmt. Sie betragen in einer Entfernung von 1 mm von den Elektroden 2000 m/sec, in 4 mm Abstand nur 400 m/sec. Es erfahren also die Teilchen während der Bewegung eine starke Verzögerung. Die Folge davon ist eine Annäherung der Teilchen aneinander, ein Wachsen der Dichte und des Druckes. Der Verlust an kinetischer Energie, der ja nach dem Obigen ein sehr beträchtlicher ist, wird nun auf Erhöhung der Temperatur verwendet. Das Leuchten hat offenbar mit der Temperatur nichts wesentliches zu thun. Wir könnten ja sonst nicht schon an den Elektroden ein Leuchten bemerken, sondern erst in einiger Entfernung. Auch müsste der Funke irgendwo zwischen den Elektroden am hellsten sein und gegen dieselben hin an Leuchtkraft abnehmen. Alles dies widerspricht aber der Erfahrung.

Die Grundanschauung, von der wir ausgehen, ist also kurz folgende: Von der Elektrode fliegen Teilchen, Gas oder Elektrodenmaterial, mit gewissen Geschwindigkeiten ab. Am Wege erfahren sie eine Verzögerung, aufeinander folgende Teilchen rücken also, je weiter von der Elektrode, um so näher zusammen. Daraus folgt zunächst eine Steigerung des Druckes. Der Verlust an kinetischer Energie setzt sich in Wärme um, die hohe Temperatur des Funkens ist also eine secundäre Erscheinung.

Damit ist uns in groben Umrissen der Vorgang in der Bahn der Entladung gegeben. Wir haben jetzt die Verhältnisse an den Elektroden zu studiren. Es ist klar, dass ein gewisser Arbeitsaufwand dazu gehört, ein Teilchen von der Elektrode abzureissen. Dieser Arbeitsaufwand ist jedenfalls für Teilchen des Elektrodenmaterials grösser, als für Teilchen des adhärirenden Gases. Es sind ja im ersten Falle die Attractionskräfte, die das Teilchen an der Elektrode fixiren, weit grössere als im zweiten. Wir werden also zunächst nur Gasteilchen in die Bahn der Entladung bekommen, bei Aufwand eines grösseren Arbeitsquantums aber Elektrodenteilchen. Die abgerissenen Teilchen besorgen den Elektricitätstransport. Der Ausgleich der Ladungen wird auf zweierlei Art erfolgen. Ein gewisser Bruchteil der Partikel wird schon in der Ent-

ladungsbahn zusammenstossen und die Ladung abgeben, ein anderer aber wird bis zur Gegenelektrode kommen. Dabei wird natürlich die ganze kinetische Energie vernichtet und die ganze erzeugte Wärme zur Erhöhung der Temperatur der Elektrode verwendet.

Wir haben bisher stillschweigend immer zwei einander gegenüberstehende Elektroden angenommen. Es ändert sich qualitativ offenbar nichts, wenn wir bloss eine annehmen. Es werden sich an den Stellen grösster elektrischer Dichte Teilchen ablösen, die anfangs in geschlossenem Schwarm abfliegen, später aber in die Umgebung diffundiren und ihre Ladung teils an Molecüle des umgebenden Gases, teils an die benachbarten Körper, Wände etc. abgeben.

Wir wollen uns nun der Berechnung der einzelnen Grössen zuwenden. Zu diesem Behufe müssen wir uns einen Idealfall construiren. Wir denken uns eine vollkommen ebene Fläche mit constanter Oberflächendichte geladen und nehmen an, dass alle Teile vollkommen gleich beschaffen sind. Um ein Teilchen von der Oberfläche dauernd zu entfernen, brauche man eine gewisse Arbeit, die wir C nennen. Die aufgewendete elektrische Energie messen wir in mechanischem Maasse. Wir betrachten einen bestimmten Teil der Oberfläche, etwa die Einheit, so entfällt auf diese in der Zeiteinheit an Aufwand elektrischer Energie der Betrag $\mathfrak{E}$. Die Zahl der abgelösten Teilchen sei pro Flächeneinheit und Zeiteinheit N, also NC die nötige Arbeitsmenge. Da alle Teilchen gleichberechtigt sind, werden alle oder keines abgerissen. Ist $\mathfrak{E} - NC < 0$, so tritt letzteres ein, ist dagegen $\mathfrak{E} - NC > 0$, so werden die Teilchen abfliegen, und ihre lebendige Kraft wird gleich der verfügbaren Energie, also

$$\mathfrak{E} - NC = N\frac{m}{2}u_0^2.$$

Stellen wir uns die Teilchen als Kugeln vom Radius ϱ vor, so transportirt eines die Elektricitätsmenge $V\varrho$, wenn V das Potential der Elektrode bedeutet. Während der Zeit dt wird der Betrag dE transportirt. Nennen wir das Potential der Gegenelektrode V', so ist

$$dE = N\,dt\,.\,\varrho\,.\,(V - V') = N\,dt\,.\,\varrho\,.\,\varphi\,, \quad N = \frac{dE}{dt}\cdot\frac{1}{\varphi\varrho}\,.$$

Setzen wir diesen Wert für N ein und berücksichtigen, dass

$$\mathfrak{E} = k \frac{dE}{dt} \cdot (V - V') = k \frac{dE}{dt} \cdot \varphi,$$

so ist

$$k \frac{dE}{dt} \cdot \varphi - \frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{\varphi \varrho} \cdot C = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{\varphi \varrho} \cdot \frac{m}{2} u_0^2$$

oder

$$\frac{2 k \varrho}{m} \varphi^2 - \frac{2 C}{m} = u_0^2.$$

Für ein bestimmtes Material ist

$$\frac{2 k \varrho}{m} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{2 C}{m} = K_2$$

constant, also

$$u_0^2 = K_1 \varphi^2 - K_2.$$

Für die Gegenelektrode gilt dieselbe Betrachtung. Die Geschwindigkeit kann nur dann einen anderen Wert annehmen, wenn die Massen der abgerissenen Teilchen an beiden Elektroden verschieden sind. Im Verlaufe der weiteren Bewegung erfahren nun die Teilchen einen Widerstand. Ueber die Grösse desselben ist uns nichts bekannt. Jedenfalls wird er aber um so grösser sein, je rascher sich die Teilchen bewegen. Da sich nun von der Elektrode eine Wolke erhebt, die dieselbe Oberfläche hat, wie die Elektrode selbst, so können wir annehmen, dass ein ähnliches Gesetz gelten wird, wie für die Bewegung von Körpern in Luft, etwa von Projectilen. Wegen der hohen Geschwindigkeit nehmen wir als Widerstand $R = -A u^2$ an, worin A eine Constante bedeutet. Da alle Teilchen zusammen diesen Widerstand erfahren, können wir auch für ein einzelnes eine gleiche Annahme machen und als Bewegungsgleichung schreiben

$$m \frac{du}{dt} = - A u^2.$$

Daraus folgt durch Integration

$$\frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} = \frac{A}{m} t$$

oder

$$u = \frac{1}{\frac{A}{m} t + \frac{1}{u_0}}.$$

Denken wir uns, analog wie früher, die Verbindungslinie der Elektroden als x-Axe, so können wir $u = (dx/dt)$ setzen und haben als Gleichung für den Ort, an dem sich zu einer bestimmten Zeit das Teilchen befindet,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\frac{A}{m}t + \frac{1}{u_0}}$$

oder

$$x = \frac{m}{A}\log\left(\frac{A}{m}t + \frac{1}{u_0}\right) - x_0 .$$

Den Coordinatenursprung verlegen wir in den Anfangspunkt der Bewegung, also an die Elektrode. Es ist also

$$x_0 = \frac{m}{A}\log\frac{1}{u_0}$$

und

$$x = \frac{m}{A}\log\frac{\frac{A}{m}t + \frac{1}{u_0}}{\frac{1}{u_0}} .$$

Das können wir auch in der Form schreiben

$$x = \frac{m}{A}\log\left(\frac{u_0}{u}\right).$$

Nun können wir daran gehen, den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten der Teilchen und Druck und Temperatur in der Funkenbahn zu suchen. Würden sich die Teilchen mit der Geschwindigkeit u_0 ungestört bewegen können, so würden die vordersten nach der Zeit τ den Weg $u_0\,\tau$ zurücklegen; es wären also alle Teilchen, die von einer Fläche q abflogen, in einem Cylinder vom Volumen $q\,.\,u_0\,\tau$ eingeschlossen, der darin herrschende Druck p_0 wäre offenbar gleich dem Aussendruck. Infolge der Verzögerung haben aber die Teilchen einen kleineren Weg x zurückgelegt, sind also alle im Cylinder mit dem Volumen $q\,.\,x$ unter dem Drucke p zusammengedrängt. Dieser Druck p ist offenbar abhängig von x. Wir bekommen einen Mittelwert $\bar{p}$, wenn wir für einen Moment $x = \bar{u}\,.\,\tau$ setzen, also allen Teilchen gleiche Geschwindigkeiten $\bar{u}$ zuschreiben. Um $\bar{u}$ zu berechnen, gehen wir so vor: Es ist

$$x = \frac{m}{A}\log\left(\frac{u_0}{u}\right); \quad \tau = \frac{u_0 - u}{u_0\,u}\cdot\frac{m}{A}.$$

woraus für $\bar{u}$ der Wert folgt

$$\bar{u} = \frac{u_0\, u}{u_0 - u} \cdot \log\left(\frac{u_0}{u}\right).$$

Wegen der äussert kurzen Dauer des Funkens haben wir einen adiabatischen Process vor uns. Es gelten also die bekannten Formeln

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \left(\frac{v_0}{\bar{v}}\right)^{\varkappa}, \quad \frac{\bar{T}}{T_0} = \left(\frac{v_0}{\bar{v}}\right)^{\varkappa - 1},$$

worin $\bar{p}$, $\bar{T}$ Druck- und Temperaturmittel für die verzögerten Teilchen, p_0, T_0 aber für die unverzögerten bedeuten. $\varkappa$ ist das Verhältnis der specifischen Wärmen. Diese Ausdrücke gelten offenbar nur bis zu dem Momente, in dem die beiden von den Elektroden abfliegenden Complexe von Teilchen aneinander prallen. Wir bekommen, wenn wir für v_0 und $\bar{v}$ die entsprechenden Ausdrücke einsetzen, auf diese Weise eine Reihe von Zahlen, die uns die Temperaturmittel in den einzelnen Momenten darstellen. Wir können aber auch die maximalen herrschenden Temperaturen angeben. Nach der Definition ist ja $\bar{T}$ nichts anderes als

$$\bar{T} = \frac{\int\limits_0^x T\, d\,x}{\int\limits_0^x d\,x},$$

wenn wir mit T die thatsächliche Temperatur bezeichnen und x die jeweils betrachtete Entfernung der Teilchen von der Elektrode ist. Nennen wir sie für einen Moment a, so ist die an der Stelle a thatsächlich vorhandene Temperatur

$$T_a = \frac{\partial}{\partial\, x}(x\,.\,\bar{T})_{x=a}.$$

Es ist nun nach dem früheren

$$v_0 = q\, u_0\, \tau, \quad \bar{v} = q\, \bar{u}\, \tau,$$

also

$$\bar{T} = T_0 \left(\frac{u_0}{\bar{u}}\right)^{\varkappa - 1}.$$

Setzen wir für $\bar{u}$ den Wert ein, so haben wir

$$T = \bar{T}_0 \left(\frac{e^{\frac{A}{m} x} - 1}{\frac{A}{m} x} \right)^{\varkappa - 1},$$

und mit Hülfe einiger einfacher Transformationen nach obiger Formel

$$T_a = T \left\{ 1 + (\varkappa - 1) \left[\left(\frac{u_0}{u_0 - u} \log \frac{u_0}{u} \right) - 1 \right] \right\}.$$

Diese Formel giebt uns, wenn wir für a verschiedene Werte einsetzen, die Temperatur der jeweilig vordersten Teilchen bis zum Momente des Zusammenstosses. In diesem Augenblicke hat jedes der eben aneinander prallenden Teilchen die Energiemenge $m(u_0^2 - u^2)/2$ verloren und die Temperatur T_a erlangt. Es ist also

$$\mathfrak{A}\, n \frac{m}{2} (u_0^2 - u^2) = \gamma\, n \,.\, m (T_a - T_0).$$

Beim Zusammenprall wird die gesamte noch vorhandene Energie in Wärme verwandelt, und es ist analog

$$\mathfrak{A}\, n \frac{m}{2} u^2 = \gamma\, n\, m (T_{\max} - T_a),$$

wenn wir mit $T_{\max}$ die maximale erreichbare Temperatur bezeichnen. Angenommen ist, was wohl annähernd gilt, dass γ innerhalb der in Frage kommenden Temperaturgrenzen nicht so variirt, dass sein Mittelwert zwischen T_a und T_0, bez. $T_{\max}$ und T_a sehr verschieden ausfällt. Gilt diese Annahme, so ist

$$T_{\max} - T_a : T_a - T_0 = u^2 : u_0^2 - u^2$$

oder

$$T_{\max} = (T_a - T_0) \frac{u^2}{u_0^2 - u^2} + T_a.$$

Eine ganz analoge Rechnung lässt sich auch für den Druck anstellen. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass wir einfach überall in den Formeln p_0 für T_0 und $\varkappa$ für $\varkappa - 1$ zu setzen haben. Dann haben wir in analoger Bezeichnung wie für die Temperatur

$$p_a = \bar{p} \left\{ 1 + \varkappa \left[\left(\frac{u_0}{u_0 - u} \log \frac{u_0}{u} \right) - 1 \right] \right\}.$$

Beim Zusammenprallen der Teilchen erhöht sich der Druck einfach infolge der Temperaturerhöhung im Verhältnisse

$$p_{max} : p_a = [1 + \alpha (T_{max} - T_a)] : 1,$$

sodass

$$p_{max} = p_a \left[1 + \alpha (T_a - T_0) \frac{u^2}{u_0^2 - u^2}\right]$$

uns den maximalen im Funken erreichten Druck darstellt.

Wir wollen nun daran gehen, unsere Ergebnisse auf die Versuche von Schuster[1]) anzuwenden. Schuster maass für Funken zwischen Zinkpolen in 1 mm von den Elektroden die Geschwindigkeit der Teilchen zu 2000 m/sec, in 4 mm Entfernung zu 400 m/sec. Als Elektricitätsquelle dienten fünf grosse Leydener Flaschen, die mit einer Vossmaschine geladen wurden. Aus den Angaben berechnet sich die Anfangsgeschwindigkeit von 3420 m/sec. Schuster scheint bei seinen Versuchen eine Funkenstrecke von 8 mm Länge verwendet zu haben, wir haben also in die einschlägigen Formeln $u_0 = 3420$ m/sec, $u = 400$ m/sec zu setzen. Um Druck und Temperatur zu berechnen, müssen wir noch eine Annahme bezüglich des $\varkappa$ machen. Besteht der Dampf, was für Zink, mit dem Schuster arbeitete, ja wahrscheinlich ist, aus einzelnen Atomen, so ist $\varkappa = 1,67$ zu setzen; wäre aber der Dampf nicht vollständig dissociirt, so können wir $\varkappa = 1,41$ annehmen. Wir bekommen in diesen beiden Fällen folgende Tabelle:

	T_a	T_{max}	p_a	p_{max}
$\varkappa = 1,67$	1311°	1325°	27,6	28,7
$\varkappa = 1,41$	751°	758°	17,5	18,0

Die Temperaturen sind nach der absoluten Scala, die Drucke in Atmosphären gegeben.

Vergleicht man diese Angaben für den Druck mit den directen Beobachtungen von E. Haschek und H. Mache[2]),

---

1) A. Schuster, Nature 57. p. 17. 1897.

2) E. Haschek u. H. Mache, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 107. Abt. IIa. 1898; Wied. Ann. 68. p. 740ff. 1899.

die 44 Atm. ergaben, so muss die Uebereinstimmung als eine gute bezeichnet werden. Es sind ja die Versuchsbedingungen wesentlich andere gewesen als bei Schuster. In den citirten Versuchen diente als Stromquelle ein Hochspannungstransformator, der mit 8,2 Amp. primär gespeist wurde. Im secundären Kreise war eine Capacität von 750 m eingeschaltet. Eine Variation des Druckes im Funken um 16 Atm. bei variirenden Versuchsbedingungen ist aber nichts überraschendes, wenn man bedenkt, dass für Messing unter den obigen Versuchsbedingungen ein Druck von 64 Atm. gemessen wurde, gegen 11,3 Atm. mit dem Ruhmkorff'schen Inductorium.

Wir können nach unserer Formel die Temperaturverteilung im elektrischen Funken berechnen, wenn wir für u die entsprechenden Werte einsetzen. Da die Anfangsgeschwindigkeit u_0 nur vom Material und der Potentialdifferenz, nicht aber von der Funkenlänge abhängt, können wir auch die maximalen Temperaturen für verschiedene Funkenstrecken berechnen. Wir haben dies unter der Annahme $\varkappa = 1{,}67$ durchgeführt und folgende Zahlen erhalten:

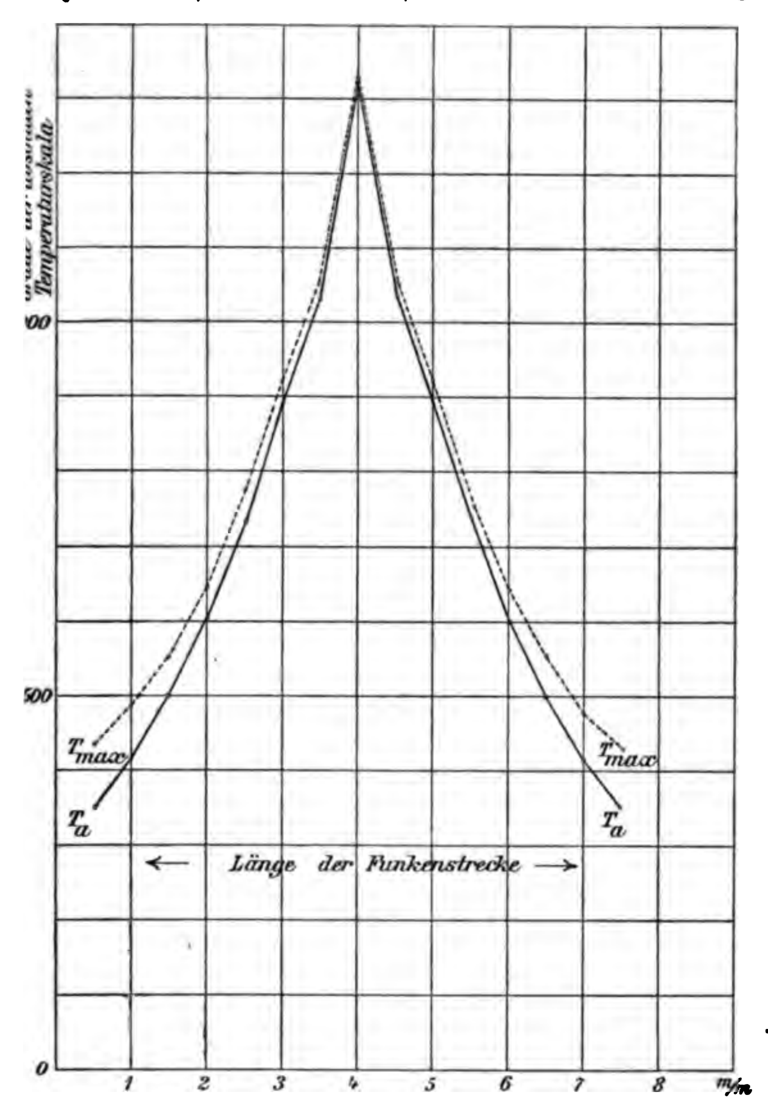
Abstand von der Elektrode	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
T_a	354	418	502	606	743	894	1039	1311
T_{max} . . .	437	485	555	649	775	919	1057	1325

Um den Verlauf der Temperatur noch genauer zu illustriren, wollen wir die gegebenen Werte in Form einer Curve zusammenstellen (vgl. Figur). Die Druckverteilung wird durch eine ganz analoge Curve dargestellt, da ja die Formel für p_a sich nur im Factor $\varkappa$ für $\varkappa - 1$ von der für T_a unterscheidet.

In einer neueren Arbeit machen Schuster und Hemsalech[1]) noch Mitteilung von weiteren Versuchen. Aus den Zahlenangaben für die beiden Zinkelektroden in einem Versuche können wir wieder, wie oben, die Temperatur berechnen. Die verwendete Funkenstrecke betrug 1 cm, die Geschwindigkeiten der Teilchen wurden in 0,98 mm von der Elektrode zu 631 m/sec, in 2,24 mm zu 300 m/sec, bez. für die andere Elektrode in 0,77 mm zu 472 m/sec, in 2,13 mm zu 241 m/sec

1) A. Schuster u. G. Hemsalech, Phil. Trans. **193 A.** p. 189 ff. 1899.

messen. Daraus berechnen sich beziehungsweise die Werte : u_0 1230,3 m/sec und 743,2 m/sec und für die Geschwindig-



›iten in 5 mm von der Elektrode, also der Mitte der Funken- ›ahn zu 43,2 m/sec und 62,8 m/sec. Aus diesen Angaben ›sst sich natürlich, ebenso wie früher, der Verlauf von Druck

und Temperatur im Funken berechnen. Wir haben die Rechnung unter der Annahme $\varkappa = 1{,}67$ für T_a in 5 mm von der Elektrode durchgeführt und finden in den beiden oben angeführten Fällen $T_a = 3136$, bez. 1989 Grade der absoluten Temperaturscala. Dass diese Werte ziemlich stark voneinander und dem früheren abweichen, ist bei der grossen Unsicherheit der Geschwindigkeitsmessungen nicht verwunderlich.

Schliesslich wollen wir noch einen Umstand erwähnen. Die Temperatur des Funkens ist nach der Formel in hohem Grade von der Temperatur der Elektrode abhängig, da ja T_0 die Anfangstemperatur der abgehenden Teilchen bedeutet, solange sie mit der Elektrode in Verbindung stehen. Steigt diese, so nimmt auch die Funkentemperatur zu, also bei einer Erhitzung der Elektroden auf Rotglut auf das drei- bis vierfache. Ausserdem ist noch zu bedenken, dass die Geschwindigkeit der Teilchen selbst in hohem Maasse von der Beschaffenheit der Elektroden abhängt und wächst, wenn die Kraft, welche die Teilchen zurückzuhalten sucht, abnimmt. Dies ist aber der Fall, wenn wir die Elektroden erwärmen. Es steigt die Funkentemperatur also noch rascher als die Elektrodentemperatur.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt auch der Druck, falls die zwischen zwei Funken liegende Zeit zu kurz ist, als dass sich der Druck auf den normalen Atmosphärendruck ausgleichen könnte, wie dies wahrscheinlich bei Versuchen mit dem Transformator und Wechselstrom oder auch bei einem Inductorium mit Wehneltunterbrecher eintritt.

(Eingegangen 19. October 1900.)

---

6. *Experimentelle Untersuchungen über den remanenten Magnetismus des Eisens;*
von Paul Holitscher.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Zürich 1900.)

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass, wenn wir durch eine magnetische Kraft ein beliebiges magnetisirbares Metall (Eisen, Stahl, Nickel oder Kobalt) magnetisiren, auch nach dem Aufhören der wirkenden magnetischen Kraft der Magnetismus dieses Metalles nicht völlig verschwindet.

Diesen zurückbleibenden Teil nennt man gewöhnlich den „remanenten Magnetismus" im Gegensatz zu dem „momentanen Magnetismus" oder einfach Magnetismus, welcher den ganzen von einer Kraft inducirten Magnetismus bezeichnet und nur so lange besteht, so lange die Kraft wirksam ist. Jenen Teil des Magnetismus, der nach dem Aufhören der Kraft verschwindet, wollen wir „verschwindenden oder temporären" Magnetismus nennen.

Die Bezeichnung dieser verschiedenen Begriffe möge die folgende sein:

M das unter Einwirkung einer magnetisirenden Kraft vorhandene magnetische Moment, M_r das remanente magnetische Moment, M_v das verschwindende magnetische Moment.

Vorliegende Arbeit soll sich hauptsächlich mit dem Verhalten von M_r befassen.

Die meisten über dieses Thema vorliegenden Arbeiten beziehen sich auf *verschiedene* Eisensorten, *verschiedene* Dimensionen und Zustände der Untersuchungsobjecte insbesondere auf *verschiedene* Anfangszustände derselben. Vorliegende Untersuchungen, die ihre Entstehung einer Anregung des Hrn. Prof. Dr. H. F. Weber in Zürich verdanken, sollen die Frage des Verhaltens des remanenten Magnetismus bei *ein und demselben* Eisenellipsoid, nachdem dasselbe stets durch völlige und controlirbare Entmagnetisirung in den *gleichen* magnetischen Anfangszustand gebracht war, behandeln; sie sollen sich im weiteren ausdehnen auf den Einfluss der Zeitdauer und Zahl

der Impulse der Magnetisirung auf den remanenten Magnetismus und zwar sowohl bei der Magnetisirung nach einer als auch nach beiden Richtungen hin.

I. Beschreibung der Messmethode, des Untersuchungsobjectes und der Messapparate.

Bei der Wahl der Messmethode sprechen verschiedene Umstände für die *magnetometrische Methode*. Bei dem ballistischen Galvanometer wird der Ausschlag nur dann die richtige Grösse der magnetischen Induction angeben, wenn die Aenderung des magnetischen Zustandes nahezu *momentan* erfolgt; demnach ist diese Methode gerade bei den Untersuchungen über den zeitlichen Einfluss der Magnetisirung im Nachteil. Der Umstand ferner, dass bei der ballistischen Methode ein langsames Schliessen des Stromes und somit die Untersuchung der auftretenden Unterschiede bei einer langsamen und plötzlichen Magnetisirung oder Entmagnetisirung unmöglich ist, schloss die Anwendung dieser Methode *völlig* aus; ferner ist auch die geforderte völlige Entmagnetisirung bei der ballistischen Methode schwerer controlirbar.

In Anbetracht dieser Umstände wurden die Untersuchungen nach der magnetometrischen Methode durchgeführt, wobei die Wirkung der magnetisirenden Spule des Eisens compensirt wurde.

Wie bekannt, ist bei einem solchen Solenoid die Grösse der magnetisirenden Kraft H für irgend einen Punkt des Stabes, der sich von dem Mittelpunkt der Spule und somit des Stabes in der Entfernung x befindet,

$$H = 2\pi \frac{N}{2L} \frac{i}{10} \left[\frac{L + x}{\sqrt{r^2 + (L + x)^2}} + \frac{L - x}{\sqrt{r^2 + (L - x)^2}} \right],$$

wo N die Windungszahl, $2L$ die ganze Länge der Spule, r den Radius der Windungen und i die Stärke des die Windungen durchfliessenden Stromes in Ampère bedeutet.

Die Klammergrösse ist die Summe zweier Cosinus. Ist L genügend gross und r klein, so werden selbst für die äussersten Punkte des Ellipsoides (grösstes x) die beiden zugehörigen Winkel so klein, dass der Cosinus ~ 1 wird und somit für jeden Punkt des Ellipsoides H als constant angenommen werden kann. Berücksichtigen wir selbst noch die Schichten der



Windungen, somit ein inneres und ein äusseres r, so ist in der vorliegenden Anordnung, wo die Dimensionen für $L = 30$ cm, für $r_i = 3{,}5$ cm und für $r_a = 3{,}9$ cm waren, die Grösse des Klammerfactors für die Mitte des Stabes, also $x = 0$ für

$$r_i : 1{,}986 \text{ und für } r_a : 1{,}983$$

und für den ungünstigsten Fall, also den äussersten Punkt des Ellipsoides, wo $x = 18$ cm war, für

$$r_i : 1{,}978 \text{ und für } r_a : 1{,}962.$$

Es beträgt demnach im allerungünstigsten Falle die Abweichung vom mittleren Werte rund 1 Proc.

Dies berücksichtigt, wird

$$H = 4\pi \frac{N}{2L} \cdot \frac{i}{10}. \tag{1}$$

Wollen wir die bei der magnetometrischen Methode auftretenden Verhältnisse weiter untersuchen, so müssen wir in Bezug auf die Pole den allgemein bekannten Begriff des *Potentiales* einführen, weil eben die magnetometrische Methode eine Messbarmachung dieses Potentiales ermöglicht.

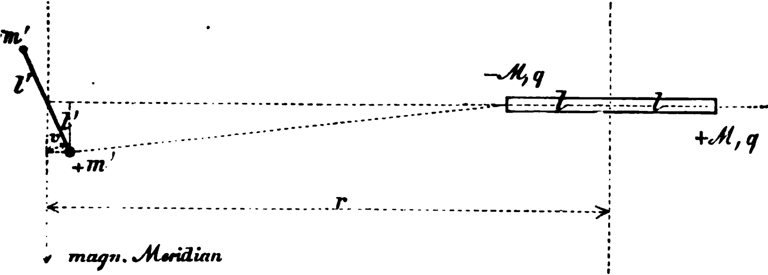


Fig. 1.

Das Potential infolge der Wechselwirkung der ablenkenden Kraft der Spule und des Magneten ist gleich dem gegenseitigen Potential der vier magnetischen Massen in den Polen.

Benutzen wir für die Grösse des Potentiales die Bezeichnung P und halten uns die in vorstehender Fig. 1 gebrauchten Bezeichnungen vor Augen, so ist:

$$P = \frac{-m' M_1 q}{\sqrt{(r - l - l' \sin v)^2 + l'^2 \cos^2 v}} + \frac{m' M_1 q}{\sqrt{(r + l - l' \sin v)^2 + l'^2 \cos^2 v}}$$
$$+ \frac{m' M_1 q}{\sqrt{(r - l + l' \sin v)^2 + l'^2 \cos^2 v}} + \frac{-m, M_1 q}{\sqrt{(r + l + l' \sin v)^2 + l'^2 \cos^2 v}}.$$

Entwickeln wir diesen Ausdruck und nehmen dabei an, dass die Entfernung r gegenüber l so gross sei, dass

$$\left(\frac{l'}{r-l}\right)^2 \sim \left(\frac{l'}{r+l}\right)^2$$

verschwindend klein gegenüber 1 sei (im vorliegenden ungünstigsten Falle beträgt die Abweichung $^1/_{10}$ Proc. von dieser Bedingung) und bezeichnen wir das Moment des Magnetometermagneten $2\,m'\,l'$ mit M', so ist

$$P = -\,M'\,M_1\,q\,\frac{4\,r\,l}{(r^2-l^2)^2}\sin v,$$

und da $M_1\,q\,2\,l = M$ ist, so ist

$$P = -\,M'\,2\,M\,\frac{r}{(r^2-l^2)^2}\sin v\,.$$

Das Potential können wir zwar nicht direct messen, wohl aber das des Drehmomentes, welches gleich ist der Abnahme des Potentiales beim Uebergang von der Lage v des Magnetometermagneten in die Lage $v+1$. Es ist, da

$$P' = P + \frac{d\,P}{d\,v}\,d\,v$$

die Elementararbeit:

$$d\,A = P - P' = -\,\frac{d\,P}{d\,v}\,d\,v\,;$$

andererseits ist $d\,A = V\,d\,v$, wo V das Drehmoment bedeutet. Somit ist

$$V = -\,\frac{d\,P}{d\,V} \quad \text{und} \quad V = M'\,2\,M\,\frac{r}{(r^2-l^2)^2}\cos v\,.$$

Durch die erdmagnetische Kraft wird aber auf den Magneten das entgegengesetzt gerichtete Drehmoment: $M'\,H_e \sin v$ ausgeübt. Beobachten wir die Gleichgewichtslage, so ist

$$M'\,2\,M\,\frac{r}{(r^2-l^2)^2}\cos v = M'\,H_e \sin v,$$

womit

$$\operatorname{tg} v = 2\,\frac{M}{H_e}\,\frac{r}{(r^2-l^2)^2}$$

rd. Durch Fernrohr, Spiegel und Scala können wir den ısschlag $s_{\text{magn.}}$ messen, und, mit $D_{\text{magn.}}$ den Abstand der :ala vom Magnetometerspiegel bezeichnet, ist

$$\operatorname{tg} v = \frac{s_{\text{magn.}}}{2\,D_{\text{magn.}}}(1 - \text{corr.}) = \frac{s_{\text{magn. corr.}}}{2\,D_{\text{magn.}}},$$

mit

$$M = \frac{H_e}{2\,D_{\text{magn.}}}\,\frac{(r^2 - l^2)^2}{2\,r}\,s_{\text{magn. corr.}}\,.$$

Der Strom jedoch, der durch die Magnetisirungsspule esst, übt auf den Magnetometermagneten auch ein Dreh- oment aus; dieses heben wir auf, indem wir auf der anderen ite des Magnetometers eine zweite Spule mit entgegenge- tzter Stromrichtung anbringen und diese dann so lange ver- hieben, bis sich die beiden Drehmomente völlig aufheben; st dann legen wir den Eisenstab in die Magnetisirungsspule.

Als *Untersuchungsobject* diente ein in der mechanischen 'erkstätte des Laboratoriums in der Form eines Rotations- ipsoides sorgfältig gedrehtes Stück Juraeisen.

Diese Form wurde gewählt, um in einfacher Weise jene 'irkung berücksichtigen zu können, die der magnetisirte Kör- r auf einen Punkt in seinem Innern ausübt. Bezeichnen r mit H die Intensität des ursprünglichen ebenfalls gleich- rmigen magnetischen Feldes, mit H die wahre, unter dem nfluss des Eisenkernes resultirende, auch gleichmässig ver- ilte magnetisirende Kraft und mit H' die vom Ellipsoid ge- ferte magnetisirende Kraft, so ist $H = \mathsf{H} - \mathsf{H}'$, wobei für n gestrecktes Rotationsellipsoid, dessen lange Axe in die ichtung der magnetisirenden Kraft H fällt:

$$H' = \alpha\,M_1 = 4\,\pi\left(\frac{b}{a}\right)^2\left[\log\operatorname{nat}\frac{2\,a}{b} - 1\right]M_1$$

:, wo $2\,a$ die lange Rotationsaxe und $2\,b$ die kleine Axe be- utet und M_1 das magnetische Moment, welches im Raume 1 s Eisens vorhanden ist.

Bei dem zur Untersuchung gelangten Eisenstab war $a = 36$ cm, $2\,b = 0{,}288$ cm. Auf Grund der angeführten aten ergiebt sich als Volumen

$$V = 1{,}573\ \text{cm}^3$$

ıd als Wert von

$$\alpha = 4\pi\left(\frac{b}{a}\right)^2\left[\log\text{nat}\frac{2a}{b} - 1\right] = 0{,}00327$$

und demnach ist die wirklich im Eisenstab auftretende Kraft stets zu berechnen auf Grund von

$$H = \mathsf{H} - 0{,}00327\,M_1\,. \tag{3}$$

Aus der gegebenen Definition folgt im weiteren, dass

$$M = M_1\,V. \tag{4}$$

Ausser den bisher erwähnten Grössen wird im Laufe dieser Arbeit noch öfter die im Eisenstabe entstehende magnetische Induction B berechnet,

$$B = 4\pi M_1 + H. \tag{5}$$

Eine ferner vorkommende Grösse ist die sogenannte Magnetisirungszahl oder -function

$$k = \frac{M_1}{H}\,. \tag{6}$$

Alle diese Begriffe werden, wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, je nachdem sie sich auf die momentanen, remanenten oder verschwindenden Erscheinungen beziehen, jeweilig ohne Index bez. mit den Indices r, oder v versehen werden.

Nach dieser Beschreibung der Messmethode, Einführung der zu messenden Begriffe und des Untersuchungsobjectes, will ich auf die Durchführung der Untersuchungen übergehen.

Die Messungen wurden, um keinen Störungen, Neben-einflüssen und Temperaturschwankungen ausgesetzt zu werden, in einem eisenfreien Keller-Laboratorium durchgeführt. Als Stromquelle wurde eine Accumulatorenbatterie benutzt.

Die hauptsächliche Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich; selbstredend erheischten einige Untersuchungen eine Aenderung dieser Figur.

Die Stromstärke wurde mit einer Tangentenbussole (variirbare Windungszahl), Spiegel, Fernrohr und Scala gemessen.

Die Compensation des Drehmomentes der Magnetisirungsspule wurde, wie bereits erwähnt, durch eine auf der entgegengesetzten Seite des Magnetometers ebenfalls verschiebbar angebrachte Compensationsspule erwirkt, bei der ausserdem noch die Windungszahl variirbar war. Vor und nach jeder

Messreihe wurde die Richtigkeit der Compensation nach dem folgenden Vorgang untersucht: zuerst wurde nur die Magnetisirungsspule eingeschaltet und die Ablenkungen, die der Strom hervorrief, gemessen; sodann dasselbe bei Einschaltung beider Spulen durchgeführt; die Magnetisirungsspule wurde so lange verschoben, bis die Compensation zu mindest bis auf $^1/_2$ Proc. durchgeführt war, und zwar stets bei einem bedeutend grösseren Magnetisirungsstrom, als demjenigen, welcher in der betreffenden Versuchsreihe zur Verwendung gelangen sollte.

Die bei den vorliegenden Versuchen als Grundbedingung geforderte vollständige Entmagnetisirung wurde nach dem bekannten Verfahren des Stromwechsels durchgeführt.

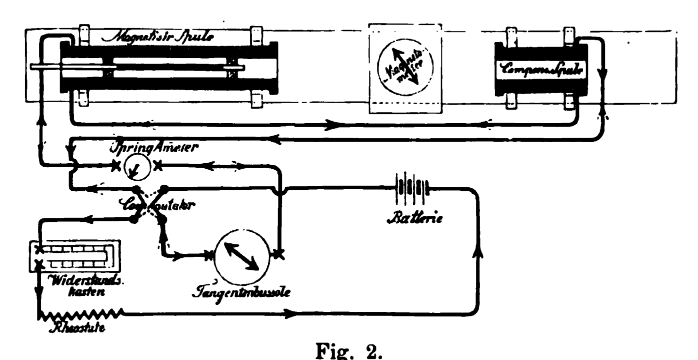


Fig. 2.

Es zeigte sich bald, dass es vorteilhaft ist, die Entmagnetisirung mit einer etwas grösseren Kraft zu beginnen, als bei welcher die Versuche vorgenommen wurden, was übrigens aus den anzuführenden Resultaten notgedrungen folgt. Die erfolgte *vollständige* Entmagnetisirung wurde constatirt, indem das Ellipsoid bei unterbrochenem Strom in die Magnetisirungsspule gesteckt wurde und hierbei eine maximale Veränderung der Ruhelage von 0,1 mm nach einer oder der anderen Seite hin zugelassen wurde, was auf Grund der früher erwähnten Constanten im ungünstigsten Falle einer vollständigen Entmagnetisirung bis auf 2 bez. 1,5 Proc. entspricht. Damit constatirt werde, ob nicht nur eine vielleicht labile Entmagnetisirung stattgefunden hat, wurde das Ellipsoid vor der Einführung stets erschüttert und diese Einführung und Messung wenigstens fünfmal wiederholt.

II. Resultate der Untersuchung des Einflusses der Magnetisirungsdauer auf das remanente magnetische Moment.

In erster Linie musste der eventuelle Einfluss der Zeitdauer der Magnetisirung untersucht werden. Soll die aufgestellte Frage correct beantwortet werden, so muss in der *strengsten* Weise der Einfluss der Anzahl der Magnetisirungen von jenem der Zeitdauer derselben getrennt werden. Dies ist aber in einer einfachen Weise erreichbar: es musste nur streng eingehalten werden, dass, wenn die Untersuchung bei einer gewissen Zeitdauer erfolgte, solange nicht zu der nächsten Zeitdauer übergegangen werde, bis man durch eine genügende Anzahl von constanten Werten des remanenten Magnetismus sich die Gewissheit verschafft hat, dass bei *dieser* Zeitdauer der Magnetisirung eine weitere Steigerung des remanenten magnetischen Momentes durch die Vermehrung der Anzahl der Stromschliessungen (der Impulse) nicht mehr erreichbar ist. Dies vor Augen haltend schritt ich von der fünfsecundigen Magnetisirungsdauer, die die erste und kürzeste war, erst dann zu der zehnsecundigen vor, wenn sich für das remanente magnetische Moment wenigstens zehn constante, voneinander sowohl in der *abnehmenden* als zunehmenden Richtung höchstens um $^1/_4$ Proc. abweichende Werte ergaben. Dies *überaus* strenge Kriterium glaubte ich nur bei diesem ersten Uebergang fordern zu müssen, bei den übrigen Uebergängen, von 10 auf 20″, auf 30″ etc. begnügte ich mich mit vier ähnlich constanten Ablesungen. Bis zu einer Minute wurden Intervalle von je 10″ (das erste sogar von nur 5″) gewählt; sodann solche von je 15″ und der Versuch solange fortgesetzt, bis sich für *drei* Zeiten dieselben Resultate ergaben. War eine namhaftere Schwankung der Stromstärke eingetreten, so musste, ebenso wie bei eventuellen äusseren Störungen, die Versuchsreihe von neuem begonnen werden, da jede derartige Unregelmässigkeit in ihrer Wirkung auf alle folgenden Resultate von Einfluss gewesen wäre. Der Vollständigkeit halber wurde auch stets das momentane Moment beobachtet, aber selbstredend nur in jenen Fällen, wo die Magnetisirung solange erfolgte, dass der hierdurch erwirkte Ausschlag am Galvanometer ablesbar war, was erst bei einer Magnetisirung von 20″ möglich war.

Um den Vorgang der Untersuchung zu zeigen, sei das Resultat der ersten Reihe ausführlich angeführt.

Tabelle I.

Einfluss der Zeit der Magnetisirung auf das remanente Moment bei $i = 0,161$ und dementsprechend $H = 0,990$.

Zeit der Magn.	$s_{mg.\ r.}$	Zeit	$s_{buss.}$	$s_{mg.\ r.}$	$s_{mg.}$	Zeit	$s_{buss.}$	$s_{mg.\ r.}$	$s_{mg.}$	Zeit	$s_{buss.}$	$s_{mg.\ r.}$	$s_{mg.}$
5″	14,0	20″	66,6	17,3	—	50″	66,6	17,9	45,9	1′ 30″	66,6	18,2	46,0
	15,5		—	17,5	46,0		66,7	18,0	46,0		66,6	18,2	45,9
	16,1		66,6	17,8	—		66,6	18,1	46,0		66,6	18,1	46,0
	16,7		—	17,9	46,0		66,5	18,1	46,0		66,7	18,2	46,0
	17,1		66,5	17,8	—		66,5	18,1	46,1		66,6	18,2	46,0
	17,1		—	17,8	46,0		66,6	18,1	—		66,6	18,2	46,1
	17,2		Mittel	17,82			Mittel	18,1			Mittel	18,2	
	17,2												
	17,1	30″	66,5	17,8	—	1″	66,5	18,1	46,0	1′ 45″	66,5	18,2	45,8
	17,2		—	17,9	46,0		66,6	18,2	46,1		66,6	18,2	45,8
	17,1		66,6	18,0	—		66,6	18,1	46,0		66,7	18,2	46,0
	17,1		—	18,0	45,9		66,5	18,1	45,9		66,5	18,2	46,0
	17,2		66,6	17,9	—		66,6	18.2	46,0		66,6	18,2	46,0
	17,1		—	18,0	46,0		66,5	18,2	45,8		—	—	—
Mittel	17,14		Mittel	17,96			Mittel	18.15			Mittel	18,2	
10″	17,2	40″	66,6	18,0	—	1′ 15″	66,7	18,2	45,9				
	17,2		—	18,1	46,1		66,6	18,2	45,9				
	17,3		66,5	18,1	—		66,6	18,2	46,0				
	17,4		—	18,0	46,0		66.6	18,2	46,0				
	17,3		66,7	18,0	—		66,5	18,1	46,0				
	17,3		—	—	—		66,7	18,2	45,9				
Mittel	17,32		Mittel	18,04			Mittel	18,2					

II. Resultate der Untersuchung des Einflusses der Magnetisirungsdauer auf das remanente magnetische Moment.

In erster Linie musste der eventuelle Einfluss der Zeitdauer der Magnetisirung untersucht werden. Soll die aufgestellte Frage correct beantwortet werden, so muss in der *strengsten* Weise der Einfluss der Anzahl der Magnetisirungen von jenem der Zeitdauer derselben getrennt werden. Dies ist aber in einer einfachen Weise erreichbar: es musste nur streng eingehalten werden, dass, wenn die Untersuchung bei einer gewissen Zeitdauer erfolgte, solange nicht zu der nächsten Zeitdauer übergegangen werde, bis man durch eine genügende Anzahl von constanten Werten des remanenten Magnetismus sich die Gewissheit verschafft hat, dass bei *dieser* Zeitdauer der Magnetisirung eine weitere Steigerung des remanenten magnetischen Momentes durch die Vermehrung der Anzahl der Stromschliessungen (der Impulse) nicht mehr erreichbar ist. Dies vor Augen haltend schritt ich von der fünfsecundigen Magnetisirungsdauer, die die erste und kürzeste war, erst dann zu der zehnsecundigen vor, wenn sich für das remanente magnetische Moment wenigstens zehn constante, voneinander sowohl in der *abnehmenden* als zunehmenden Richtung höchstens um $^1/_4$ Proc. abweichende Werte ergaben. Dies *überaus* strenge Kriterium glaubte ich nur bei diesem ersten Uebergang fordern zu müssen, bei den übrigen Uebergängen von 10 auf 20″, auf 30″ etc. begnügte ich mich mit vier ähnlich constanten Ablesungen. Bis zu einer Minute wurden Intervalle von je 10″ (das erste sogar von nur 5″) gewählt; sodann solche von je 15″ und der Versuch solange fortgesetzt, bis sich für *drei* Zeiten dieselben Resultate ergaben. War eine namhaftere Schwankung der Stromstärke eingetreten, so musste, ebenso wie bei eventuellen äusseren Störungen, die Versuchsreihe von neuem begonnen werden, da jede derartige Unregelmässigkeit in ihrer Wirkung auf alle folgenden Resultate von Einfluss gewesen wäre. Der Vollständigkeit halber wurde auch stets das momentane Moment beobachtet, aber selbstredend nur in jenen Fällen, wo die Magnetisirung solange erfolgte, dass der hierdurch erwirkte Ausschlag am Galvanometer ablesbar war, was erst bei einer Magnetisirung von 20″ möglich war.

Um den Vorgang der Untersuchung zu zeigen, sei das Resultat der ersten Reihe ausführlich angeführt.

Tabelle 2.

Anwachsen des remanenten Momentes mit der Zeitdauer der Magnetisirung.

Zeitdauer der Magnetisirung	$H = 0{,}990$	1,210	1,447	1,730	2,023	2,576	3,207	3,594	4,363	4,818	5,390	5,969
5″	17,14	36,7	65,8	102,9	136,0	164,35	186,9	196,9	202,75	203,95	202,4	203,6
10″	17,3	37,05	65,55	103,1	136,3	164,75	187,2	197,4	203,15	204,3	203,2	204,2
20″	17,8	37,3	66,7	103,5	136,65	165,25	187,7	197,95	203,9	204,7	203,85	205,0
30″	17,96	37,8	66,8	103,7	136,95	165,5	188,2	198,25	204,4	205,25	204,0	205,6
40″	18,04	38,07	66,9	103,85	137,2	165,75	188,7	198,45	204,7	205,6	204,1	206,05
50″	18,1	38,15	66,95	104,0	137,3	166,0	189,15	198,65	205,1	206,2	204,3	206,4
1′	18,15	**38,2**	67,0	104,1	137,5	166,2	189,5	198,95	205,3	206,6	204,8	206,6
1′ 15″	**18,2**	38,2	67,3	104,2	137,6	166,45	189,85	199,2	205,6	206,9	205,05	206,9
1′ 30″	18,2	38,2	**67,4**	**104,4**	**137,8**	166,6	190,1	199,45	205,9	207,4	205,3	207,15
1′ 45″	18,2	—	67,4	104,4	137,8	**166,7**	**190,3**	199,7	206,2	207,8	205,5	207,3
2′	—	—	67,4	104,4	137,8	166,7	190,3	200,0	206,4	207,95	205,8	207,4
2′ 15″	—	—	—	—	—	166,7	190,3	200,3	206,7	208,1	206,0	207,5
2′ 30″	—	—	—	—	—	—	—	**200,6**	**207,0**	**208,15**	206,2	**207,6**
2′ 45″	—	—	—	—	—	—	—	200,6	207,0	208,15	**206,4**	207,6
3′	—	—	—	—	—	—	—	200,6	207,0	208,1	206,4	207,6
Differenz in Scalenteilen	1,06	1,5	1,6	1,5	1,75	2,35	3,4	3,7	4,25	4,1	4,0	4,0
Differenz in Procenten	6,0 %	3,9 %	2,4 %	1,4 %	1,3 %	1,4 %	1,7 %	1,8 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %

Procenten in Bezug auf den Endwert angeführt. Wie ersichtlich, fällt diese Grösse rasch zu einem Minimum, um dann langsam zu einem constanten Wert zu gelangen, den es dort erreicht, wo auch der Wert des remanenten Momentes mit dem Feld sich nicht mehr ändert. Ferner ist aus Curventafel Nr. 4 ersichtlich, dass obiger kleinster Procentualwert *gerade* bei jener Feldstärke auftritt, bei welcher das Verhältnis des remanenten Momentes zum momentanen ein Maximum wird. Es ist dies ein leicht erklärbares Resultat und soll bei der Besprechung des letzteren Ergebnisses erläutert werden.

Die Zeit, die nötig ist, um bei den verschiedenen Feldstärken das grösstmögliche M_r zu erzeugen, steht, wie aus den fettgedruckten Ziffern ersichtlich, in einem derartigen Zusammenhang mit den Feldstärken, dass sie mit denselben wächst und ebenfalls dort den maximalen und zugleich constanten Wert erhält, wo das M_r constant wird.

Auf Grund der Tab. 2 können wir folgende Sätze aufstellen:

1. Die Grösse des remanenten magnetischen Momentes *ist* abhängig von der Zeit, während welcher der Eisenstab magnetisirt wird.

2. Mit zunehmender Dauer der Magnetisirung wird auch das remanente magnetische Moment grösser; erreicht jedoch die Zeitdauer eine gewisse Grenze, so bleibt M_r constant. Diese Zeitdauer heisse die „*Sättigungszeitdauer*“.

3. Diese Sättigungszeitdauer nimmt mit der magnetisirenden Kraft zu und erreicht einen höchsten Grenzwert bei derjenigen Feldstärke, bei welcher M_r constant wird.

4. Die procentuelle Zunahme des remanenten magnetischen Momentes fällt mit wachsender Feldstärke bis zu einem Minimum, um dann wieder zu wachsen zu einem constanten Wert, den sie ebenfalls dort erreicht, wo M_r constant wird.

5. Auf das momentane magnetische Moment ist die Dauer der Magnetisirung *ohne* Einfluss.

Das wären die allgemeinen Resultate; für unsere speciellen Untersuchungen müssen wir aus dem Ergebnis der Tabelle den Schluss ziehen, dass, wenn wir bis auf ca. 2 Proc., ja bei kleinen Kräften bis auf 6 Proc. miteinander vergleichbare Werte erhalten wollen, wir alle unsere Versuche nie mit einer

Magnetisirung unterhalb der Sättigungszeitdauer durchführen dürfen. Dementsprechend wurden in den ferneren Versuchen der Gleichförmigkeit halber alle Magnetisirungen mit der maximalen *Sättigungszeitdauer* von 2′ 30″ durchgeführt.

III. Resultate der Untersuchung über den Einfluss der Anzahl der erfolgten Impulse und der Art der Magnetisirung auf das remanente Moment.

Aus den im vorigen Abschnitt angeführten Untersuchungen ist bereits ersichtlich, dass die Anzahl der erfolgten Magnetisirungen von unbedingtem Einfluss auf dessen remanentes Moment ist, ebenso ist es naheliegend, dass letzteres seiner Grösse nach auch davon abhängt, ob die Magnetisirung und speciell die Entmagnetisirung plötzlich oder langsam erfolgt.

Durch eine zweckentsprechende Anordnung des Untersuchungsvorganges liessen sich beide Einflüsse im Rahmen derselben Beobachtungsgruppen feststellen, und mögen im Folgenden zuerst die Art der Durchführung dieser Versuche und sodann die Resultate bei einer *gewissen* magnetisirenden Kraft angeführt werden, während die auf Grund dieser einzelnen Gruppen aufstellbaren Resultate und Folgerungen in Bezug auf *verschiedene* Feldstärken nachträglich behandelt werden sollen.

Die beste Uebersicht ergiebt sich durch die einfache graphische Darstellung der Beobachtungsresultate; zunächst seien aber folgende kurze Bemerkungen vorausgeschickt.

Ein einmaliges Schliessen des Magnetisirungsstromes heisse Impuls (I), wobei durch Indices 1, 2 . . . bis m, entsprechend: Maximum, die Impulse voneinander unterschieden werden sollen. Ausserdem unterscheiden sich diese Impulse durch die verschiedenen Intensitäten, entsprechend den verschiedenen Feldstärken und der Art der Schliessung (plötzlich oder langsam), aber nie durch die Dauer derselben, da auf Grund des Ergebnisses des vorigen Abschnittes die Magnetisirungskräfte stets 2′ 30″ hindurch gewirkt haben.

Die Untersuchungen wurden erstens angestellt bei einer Magnetisirung nach nur einer Richtung hin, zweitens bei einer wechselnden Richtung der Magnetisirung. Bei jedem dieser beiden Fälle wurde einmal die Magnetisirungskraft plötzlich

gesteigert und nach 2′ 30″ plötzlich auf Null fallen gelassen, wo bereits *vor* dem Schliessen die entsprechende Anzahl von Widerständen durch Einstöpselung ausgeschaltet war, das zweite Mal wurde die Magnetisirungskraft langsam gesteigert und nach 2′ 30″ langsam auf Null fallen gelassen. Dieses langsame Schliessen und Oeffnen wurde wieder auf zweierlei Arten erzielt. In einem Falle konnte der Strom, der mit Hülfe des Commutators geschlossen wurde, und bei dem der eingeschaltete Widerstand so gross war, dass trotz der Schliessung sich höchstens ein Ausschlag von 1 Proc. an der Tangentenbussole ergab, in ganz langsamer und continuirlicher Weise gesteigert werden vermittelst eines flachaufgespannten Neusilberdrahtes, längs welchem ein continuirlich verschiebbarer Contact den Widerstand ändern konnte. Da dies Verfahren jedoch ein ziemlich umständliches gewesen und bei grösseren Stromstärken der Faden geschmolzen wäre, diente diese völlig exacte Durchführung nur dazu, den Beweis zu liefern, dass wir *dieselben* Verhältnisse erzielen, wenn wir von dieser völlig exacten Durchführung absehen und den Widerstand durch einzelne Stöpselungen scheinbar stufenweise ändern, unter dem Vorbehalt, dass durch Herausziehen oder Hineinschieben *eines* Stöpsels nie eine Aenderung von über 3 Proc. der Stromstärke erfolge. Und um schliesslich untersuchen zu können, ob auf die Grösse des remanenten magnetischen Momentes das plötzliche *Schliessen* oder das plötzliche *Oeffnen* von Einfluss ist, wurde je eine Versuchsreihe auch so durchgeführt, dass plötzlich geschlossen und langsam unterbrochen, und eine, dass langsam gesteigert und plötzlich geöffnet wurde.

Das Resultat der Beobachtungen ist bei einer gewissen Feldstärke in der Curventafel Nr. 2 graphisch dargestellt, indem auf der Abscissenaxe in je 2 cm Abstand ein Impuls, auf der Ordinatenaxe der Magnetometerausschlag in Millimetern angeführt wurde.

Bei dem grossen Maassstab, der hierbei gewählt wurde, erscheint zwar der Verlauf unregelmässig, trotzdem können wir aus diesen Untersuchungen folgende Schlüsse ziehen, wovon allerdings einige bereits bekannt sind:

1. Bei einer Magnetisirung nach einer Richtung hin wird mit der Anzahl der erfolgten Impulse das remanente Moment

Magnetisirung unterhalb der Sättigungszeitdauer durchführen dürfen. Dementsprechend wurden in den ferneren Versuchen der Gleichförmigkeit halber alle Magnetisirungen mit der maximalen *Sättigungszeitdauer* von 2′ 30″ durchgeführt.

III. Resultate der Untersuchung über den Einfluss der Anzahl der erfolgten Impulse und der Art der Magnetisirung auf das remanente Moment.

Aus den im vorigen Abschnitt angeführten Untersuchungen ist bereits ersichtlich, dass die Anzahl der erfolgten Magnetisirungen von unbedingtem Einfluss auf dessen remanentes Moment ist, ebenso ist es naheliegend, dass letzteres seiner Grösse nach auch davon abhängt, ob die Magnetisirung und speciell die Entmagnetisirung plötzlich oder langsam erfolgt.

Durch eine zweckentsprechende Anordnung des Untersuchungsvorganges liessen sich beide Einflüsse im Rahmen derselben Beobachtungsgruppen feststellen, und mögen im Folgenden zuerst die Art der Durchführung dieser Versuche und sodann die Resultate bei einer *gewissen* magnetisirenden Kraft angeführt werden, während die auf Grund dieser einzelnen Gruppen aufstellbaren Resultate und Folgerungen in Bezug auf *verschiedene* Feldstärken nachträglich behandelt werden sollen.

Die beste Uebersicht ergiebt sich durch die einfache graphische Darstellung der Beobachtungsresultate; zunächst seien aber folgende kurze Bemerkungen vorausgeschickt.

Ein einmaliges Schliessen des Magnetisirungsstromes heisse Impuls (I), wobei durch Indices 1, 2 ... bis m, entsprechend: Maximum, die Impulse voneinander unterschieden werden sollen. Ausserdem unterscheiden sich diese Impulse durch die verschiedenen Intensitäten, entsprechend den verschiedenen Feldstärken und der Art der Schliessung (plötzlich oder langsam), aber nie durch die Dauer derselben, da auf Grund des Ergebnisses des vorigen Abschnittes die Magnetisirungskräfte stets 2′ 30″ hindurch gewirkt haben.

Die Untersuchungen wurden erstens angestellt bei einer Magnetisirung nach nur einer Richtung hin, zweitens bei einer wechselnden Richtung der Magnetisirung. Bei jedem dieser beiden Fälle wurde einmal die Magnetisirungskraft plötzlich

abgesehen von den Unregelmässigkeiten bei dem ersten oder zweiten Impuls, woran wohl die nicht total durchführbare Entmagnetisirung vor der Versuchsreihe schuld ist, das M_r von der Anzahl der Impulse unabhängig ist und constant bleibt; besonders gut ersichtlich ist das an dem constanten Verhalten nach 6,20 und 100 Impulsen.

3. Die Versuche zeigen, dass M_r von dem zeitlichen Verlauf der *Magnetisirung* unabhängig ist und nur von der plötzlich oder langsam erfolgten *Entmagnetisirung* abhängt. Lassen wir nämlich die Magnetisirungskraft plötzlich einwirken und dann allmählich bis auf Null sinken, so wird das M_r entsprechend demjenigen einer allmählichen Steigerung und Unterbrechung der Magnetisirungskraft ausfallen; während eine allmähliche Steigerung und eine plötzliche Unterbrechung der Magnetisirungskraft ein gleiches Resultat in Bezug auf M_r liefert, wie wenn wir plötzlich einwirken oder unterbrechen liessen. Wir erhalten demnach das Resultat, dass nur die Art der *Entmagnetisirung* von Einfluss auf den Wert von M_r ist.

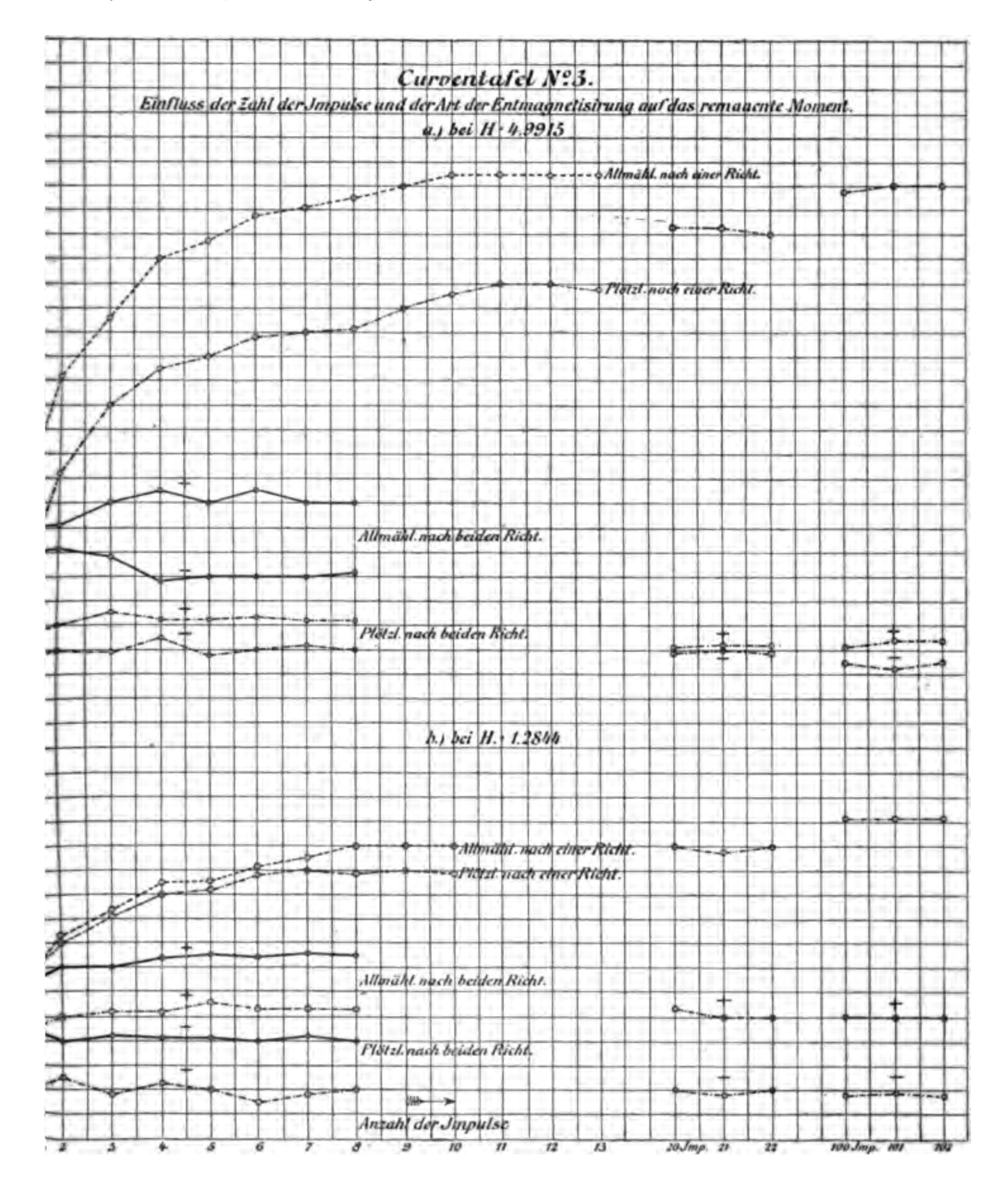
4. Es zeigt sich, dass dieser Einfluss so beschaffen ist, dass, wenn die Entmagnetisirung plötzlich erfolgt, das M_r stets kleiner ausfällt, als wenn sie allmählich erfolgt.

5. Die Versuchsreihen beweisen, dass der Bedingung einer allmählichen Entmagnetisirung völlig Genüge geleistet wurde auch durch die stufenweise Aenderung der Magnetisirungskraft (die jedoch nie mehr als 3 Proc. betrug); denn die *streng* continuirlich durchgeführte Aenderung mit Hülfe des Rheochord ergiebt *völlig* gleiche Resultate.

6. Erwähnt sei noch (obwohl es nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehört), dass die Versuche zeigten, dass das momentane magnetische Moment in keiner Abhängigkeit von der Anzahl der Impulse ist; es bleibt, abgesehen von kleinen Unregelmässigkeiten, namentlich bei dem ersten Impuls constant, ist also unabhängig von der Anzahl der erfolgten Impulse.

Diese Folgerungen können wir aus obiger bei einem $H = 2{,}14$ durchgeführten Versuchsgruppe und der auf Grund derselben entworfenen Curventafel entnehmen. Selbstredend konnte ich mich mit dieser einen Gruppe nicht begnügen und habe, um die allgemeine Richtigkeit obiger Resultate zu beweisen, in der gleichen *detaillirten* Art Versuche bei $H = 1{,}2844$

und H = 4,9915 angestellt, wobei die Wahl der drei Feldstärken den allgemein angenommenen dreierlei Stufen der Magnetisirungscurve entspricht.



Da die Versuche völlig analog den früheren durchgeführt wurden, seien die in Curventafel Nr. 3 dargestellten Resultate nur insoweit angeführt, als sich diese auf die für uns wichtigen unter 1 bis 4 angeführten Schlussfolgerungen beziehen. Wie ersichtlich, finden diese auch bei diesen beiden Gruppen ihre vollständige Bestätigung.

Die in den Folgerungen erwähnten Erscheinungen sind jedoch dem ziffermässigen Werte nach, wie bei dem Vergleich der Curven bei $H = 1{,}28$ und $H = 4{,}99$ leicht ersichtlich, in hohem Maasse abhängig von der Grösse der Feldstärke, bez. der auftretenden Magnetisirungskräfte. Es mussten demnach jene Resultate, die irgend eine Veränderlichkeit von M_r ergaben, also das Anwachsen von M_r mit der Anzahl der Impulse bei einseitiger Magnetisirung und den Unterschied zwischen plötzlich und allmählich erfolgter Entmagnetisirung (Resultat 1 und 4) bei den verschiedenen Feldstärken einer Untersuchung unterzogen werden.

Zu diesem Zweck wurden den früheren Versuchen analoge durchgeführt, und es sei eine dieser Reihen in Tab. 3 angeführt.

Tabelle 3.

Einfluss der Art der Magnetisirung und der Impulse bei $H = 3{,}2782$.
Magnetisirung nach einer Richtung.

Anzahl der Impulse	Plötzliche Einwirkung und Unterbrechung			Allmähliche Steigerung und Unterbrechung		
	s_{buss}	$s_{magn. g}$	$s_{magn. r.}$	$s_{buss.}$	$s_{magn. g.}$	$s_{magn. r.}$
1. Impuls	216,8	288,8	145,8	216,5	289,1	145,6
2. „	216,5	285,0	153,8	216,8	286,0	152,3
3. „	216,2	285,2	155,5	217,0	285,0	155,2
4. „	216,0	285,0	157,3	216,5	285,2	157,5
5. „	216,2	284,8	158,5	216,8	285,7	159,1
6. „	216,0	284,6	159,0	216,5	285,8	160,0
7. „	216,3	285,0	159,6	216,5	286,0	160,9
8. „	216,0	284,6	160,0	216,3	285,0	161,0
9. „	216,2	285,2	160,3	216,3	285,5	161,0
10. „	216,0	285,0	160,3	216,0	285,0	161,0
20 mal geschlossen und geöffnet	216,0	285,0	163,5	—	—	—
	216,0	284,8	163,5	—	—	—
	216,0	284,8	163,5	—	—	—
100 mal geschlossen und geöffnet	216,0	285,0	166,0	—	—	—
	216,3	285,0	166,0	—	—	—
	216,2	285,0	166,0	—	—	—

Auf Grund dieser Versuche liessen sich bei den verschiedenen Feldstärken die erwähnten beiden Erscheinungen beobachten und die Abhängigkeit derselben von der Stärke der Magnetisirungskräfte bestimmen. Behufs dessen wurde sowohl bei der allmählichen als bei der plötzlichen Magnetisirung und Entmagnetisirung das Verhältnis der remanenten Momente nach dem 1. und 2. Impulse zu dem maximalen Impulse, und bei der plötzlichen Magnetisirung und Entmagnetisirung auch jenes zu dem 100. Impulse gebildet.

Bezeichnen wir mit J_1 den ersten Impuls, mit J_2 den zweiten und mit J_m denjenigen, der sich bei der *allmählichen* Magnetisirung infolge wenigstens dreimaliger Wiederholung als maximaler Wert des remanenten Momentes ergab, so sind z. B. bei der oben angeführten Versuchsreihe die maassgebenden Verhältniszahlen bei der allmählichen Magnetisirung:

$$\frac{J_{1a}}{J_{ma}} = \frac{145,6}{161,0} = 0,904, \quad \frac{J_{2a}}{J_{ma}} = \frac{152,3}{161,0} = 0,946,$$

bei der plötzlichen Magnetisirung:

$$\frac{J_{1p}}{J_{mp}} = \frac{145,8}{161,3} = 0,909, \quad \frac{J_{2p}}{J_{mp}} = \frac{153,8}{160,3} = 0,949,$$

$$\frac{J_{1p}}{J_{100p}} = \frac{145,8}{166,0} = 0,877.$$

Diese Verhältniszahlen sind für das Anwachsen des M_r mit der Anzahl der Impulse maassgebend. Um den Unterschied zwischen der allmählichen und plötzlichen Magnetisirung zu bestimmen, wurde stets das Verhältnis J_{mp}/J_{ma} gebildet, welches z. B. in dem vorgeführten Fall:

$$\frac{J_{mp}}{J_{ma}} = \frac{160,3}{161,0} = 0,996$$

beträgt.

In Tab. 4 sind die betreffenden Ergebnisse tabellarisch verzeichnet. Zur Berechnung der factisch auftretenden Feldstärke H musste auch das momentane magnetische Moment beobachtet werden.

Aus dieser Zusammenstellung, bez. Berechnung der Beobachtungsresultate, ergeben sich in Bezug auf den Einfluss der Anzahl der Impulse folgende Resultate:

Das früher unter 1. angeführte Resultat, dass bei einer Magnetisirung nach einer Richtung hin mit der Anzahl der

Tabelle 4.

Einfluss der Art der Magnetisirung und der Impulse bei verschiedenen Magnetisirungskräften.

Mittel von $s_{\text{buss. corr.}}$	Mittel von $s_{\text{m. g. corr.}}$	i	H	H'	II	Allmähliche Entmagnetisirung				Plötzliche Entmagnetisirung						$\frac{J_m \text{ plötzlich}}{J_m \text{ allmählich}}$	Zahl d. Imp., bei welchen J_m allmählich auftrat	Zahl d. Imp., bei welchen J_m plötzlich auftrat
						$s_{\text{m. r.}}$ bei J_1	$s_{\text{m r.}}$ bei J_m	$\frac{J_1}{J_m}$	$\frac{J_2}{J_m}$	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_1	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_m	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_{100}	$\frac{J_1}{J_m}$	$\frac{J_2}{J_m}$	$\frac{J_1}{J_{100}}$			
26,1	18,9	0,0647	0,3970	0,0583	0,3437	3,15	3,5	0,900	0,962	3,2	3,5	3,7	0,913	0,971	0,865	1,000	3	3
40,2	38,5	0,0997	0,6118	0,1085	0,5033	10,1	11,5	0,883	0,952	10,3	11,5	12,0	0,904	0,961	0,858	1,000	3	4
52,3	60,0	0,1297	0,7959	0,1692	0,6267	17,5	20,1	0,870	0,945	18,0	20,1	21,2	0,894	0,955	0.850	1,000	5	4
64,0	88,0	0,1587	0,9739	0,2481	0,7258	31,0	36,3	0,854	0,926	31,2	35,5	36,9	0,877	0,929	0,845	0,981	6	6
84,4	78,2	0,2093	1,2844	0,4973	0,7871	35,4	41,5	0,853	0,923	36,0	41,0	43,1	0,877	0,926	0,834	0,976	8	7
101,4	106,0	0,2515	1,5433	0,6742	0,8691	54,0	62,3	0,866	0,930	52,7	59,5	62,0	0,886	0,931	0,850	0,955	7	6
124,3	148,3	0,3088	1,8919	0,9432	0,9487	79,8	91,0	0,877	0,934	79,5	88,8	92,2	0,895	0,940	0,862	0,975	9	8
140,7	182,1	0,3489	2,1411	1,1582	0,9828	101,0	113,2	0,891	0,940	99,9	110,6	115,0	0,903	0,946	0,868	0,980	7	7
175,9	233,2	0,4362	2,6768	1,4831	1,1937	125,5	140,0	0,896	0,943	126,7	139,3	144,5	0,906	0,948	0,872	0,995	8	8
215,4	283,5	0,5342	3,2782	1,8031	1,4751	145,6	161,0	0,904	0,946	145,8	160,3	166,0	0,909	0,949	0,877	0,996	7	7
251,2	318,5	0,6230	3,8231	2,0256	1,7975	159,8	175,5	0,910	0,949	159,0	175,0	180,3	0,911	0,950	0,882	0,997	10	10
279,5	354,1	0,6931	4,2533	2,2521	2,0012	165,2	180,3	0,916	0,952	163,0	178,0	182,7	0,914	0,951	0,892	0,987	10	10
328,0	380,5	0,8134	4,9915	2,4200	2,5715	180,6	194,5	0,927	0,956	174,8	190,0	194,0	0,920	0,952	0,900	0,977	10	11
365,5	388,3	0,9064	5,5622	2,4696	3,0926	182,6	195,0	0,935	0,959	175,5	189,6	193,5	0,925	0,956	0,906	0,971	11	11
403,6	407,7	1,0009	6,1421	2,5930	3,5491	183,8	183,8	0,942	0,962	175,0	188,0	190,5	0,931	0,959	0,918	0.967	11	11
453,0	422,7	1,1234	6,8938	2,6884	4,2054	184,0	193,2	0,952	0,970	176,0	187,0	189,0	0,941	0,966	0,931	0,968	8	8
502,6	439,9	1,2464	7,6486	2,7926	4,8560	185,2	193,2	0,959	0,980	177,8	187,0	190,0	0,951	0,974	0,935	0,968	5	6

erfolgten Impulse* das remanente Moment stets grösser wird, bestätigt sich bei *jeder* magnetisirenden Kraft. Gleichzeitig zeigt sich aber, dass bei den verschiedenen Magnetisirungskräften diese Fähigkeit der Steigerung des durch den ersten Impuls erzeugten M_r durch oftmalige Wiederholung sehr verschieden ist; denn bilden wir das maassgebende Verhältnis von J_1/J_m, J_2/J_m . . ., oder drücken wir das vom 1., 2. . . . . Impuls erregte M_r in Teilen des sogenannten Sättigungsmomentes aus, so nehmen diese Quotienten bei wachsenden Kräften von einem maximalen Wert rasch ab, erreichen bei einer gewissen Kraft einen minimalen Wert, um dann wieder bis ca. zu dem Anfangswert rasch und sodann langsam zuzunehmen, bez. scheinbar gegen die Eins zu convergiren, ohne jedoch diesen Wert im Bereich der angestellten Versuche zu erreichen. Der maximale Anfangswert wird aber für keinen Fall gleich 1; die Curve strebt vielmehr zu einem Wert von ca. 0,940. Der minimale Wert des Quotienten, wo also das M_r durch wiederholte Einwirkung der Magnetisirungskraft verhältnismässig am meisten gesteigert werden kann, tritt bei derjenigen Kraft auf, wo der Wendepunkt des remanenten magnetischen Momentes sich befindet, woraus das leicht erklärbare Resultat sich ergiebt, dass die Wiederholung der Einwirkung der Magnetisirungskraft dort an Wirksamkeit wieder zu verlieren beginnt, wo das remanente magnetische Moment bereits langsamer wächst als die magnetisirende Kraft.

Dementsprechend muss diejenige Kraft, bei der diese Verhältniswerte den Minimalwert erreichen, eine ganz bestimmte Bedeutung besitzen, welcher Umstand auch dadurch bestätigt wird, dass nicht nur J_1/J_m, sondern auch J_2/J_m bei derselben Kraft das Minimum erreicht, ferner, dass diese Minima auch von der Art der Entmagnetisirung unabhängig sind und sowohl bei plötzlicher, als allmählicher Entmagnetisirung bei derselben Magnetisirungskraft auftreten. Im übrigen ist anfänglich bei der allmählichen Entmagnetisirung der Einfluss der Wiederholung des Magnetisirens wirksamer

$$\left(\frac{J_{1\,\text{allm}}}{J_{m\,\text{allm.}}} \text{ kleiner als } \frac{J_{1\,\text{plötzl.}}}{J_{m\,\text{plötzl.}}}\right),$$

um bei $H \sim 2$ gleich zu werden, und bei grösseren Werten wird wieder bei der plötzlichen Entmagnetisirung die Wieder-

Tabelle 4.

Einfluss der Art der Magnetisirung und der Impulse bei verschiedenen Magnetisirungskräften.

Mittel von $s_{\text{buss. corr.}}$	Mittel von $s_{\text{m. g. corr.}}$	i	H	H'	Π	Allmähliche Entmagnetisirung				Plötzliche Entmagnetisirung						$\frac{J_m \text{ plötzlich}}{J_m \text{ allmählich}}$	Zahl d. Imp., bei welchen J_m allmählich auftrat	Zahl d. Imp., bei welchen J_m plötzlich auftrat
						$s_{\text{m. r.}}$ bei J_1	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_m	$\frac{J_1}{J_m}$	$\frac{J_2}{J_m}$	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_1	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_m	$s_{\text{m. r.}}$ bei J_{100}	$\frac{J_1}{J_m}$	$\frac{J_2}{J_m}$	$\frac{J_1}{J_{100}}$			
26,1	18,9	0,0647	0,3970	0,0533	0,3437	3,15	3,5	0,900	0,962	3,2	3,5	3,7	0,913	0,971	0,865	1,000	3	3
40,2	38,5	0,0997	0,6118	0,1085	0,5033	10,1	11,5	0,883	0,952	10,3	11,5	12,0	0,904	0,961	0,858	1,000	3	4
52,3	60,0	0,1297	0,7959	0,1692	0,6267	17,5	20,1	0,870	0,945	18,0	20,1	21,2	0,894	0,955	0,850	1,000	5	4
64,0	88,0	0,1587	0,9739	0,2481	0,7258	31,0	36,3	0,854	0,926	31,2	35,5	36,9	0,877	0,929	0,845	0,981	6	6
84,4	78,2	0,2093	1,2844	0,4973	0,7871	35,4	41,5	0,853	0,923	36,0	41,0	43,1	0,877	0,926	0,834	0,976	8	7
101,4	106,0	0,2515	1,5433	0,6742	0,8691	54,0	62,3	0,866	0,980	52,7	59,5	62,0	0,886	0,931	0,850	0,955	7	6
124,3	148,3	0,3083	1,8919	0,9432	0,9487	79,8	91,0	0,877	0,934	79,5	88,8	92,2	0,895	0,940	0,862	0,975	9	8
140,7	182,1	0,3489	2,1411	1,1582	0,9828	101,0	113,2	0,891	0,940	99,9	110,6	115,0	0,903	0,946	0,868	0,980	7	7
175,9	233,2	0,4362	2,6768	1,4831	1,1937	125,5	140,0	0,896	0,943	126,7	139,3	144,5	0,906	0,948	0,872	0,995	8	8
215,4	283,5	0,5342	3,2782	1,8031	1,4751	145,6	161,0	0,904	0,946	145,8	160,3	166,0	0,909	0,949	0,877	0,996	7	7
251,2	318,5	0,6230	3,8231	2,0256	1,7975	159,8	175,5	0,910	0,949	159,0	175,0	180,3	0,911	0,950	0,882	0,997	10	10
279,5	354,1	0,6931	4,2533	2,2521	2,0012	165,2	180,3	0,916	0,952	163,0	178,0	182,7	0,914	0,951	0,892	0,987	10	10
328,0	380,5	0,8134	4,9915	2,4200	2,5715	180,6	194,5	0,927	0,956	174,8	190,0	194,0	0,920	0,952	0,900	0,977	10	11
365,5	388,3	0,9064	5,5622	2,4696	3,0926	182,6	195,0	0,935	0,959	175,5	189,6	193,5	0,925	0,956	0,906	0,971	11	11
403,6	407,7	1,0009	6,1421	2,5930	3,5491	183,8	183,8	0,942	0,962	175,0	188,0	190,5	0,931	0,959	0,918	0,967	11	11
453,0	422,7	1,1234	6,8938	2,6884	4,2054	184,0	193,2	0,952	0,970	176,0	187,0	189,0	0,941	0,966	0,931	0,968	8	8
502,6	439,9	1,2464	7,6486	2,7926	4,8560	185,2	193,2	0,959	0,980	177,8	187,0	190,0	0,951	0,974	0,935	0,968	5	6

aber *zu einer genügend oft* zur Wirkung gelangten magnetisirenden Kraft. Bezeichnen wir das durch den ersten Impuls erzeugte remanente Moment mit M_{r1} und das durch die „sättigende“ Anzahl erzeugte mit M_{rm}, so kann ein remanentes Moment im Intervalle von M_{r1} bis M_{rm} erstens durch die Variirung der Anzahl der Impulse dieser bestimmten magnetisirenden Kraft, ferner aber auch durch eine entsprechend oft angewandte andere Magnetisirungskraft erzielt werden.

Es sei noch nebenbei erwähnt, dass, wenn das remanente magnetische Moment durch genügend oft wiederholte Einwirkung einer gewissen Kraft seinen Grenzwert erreicht hat, nicht nur eine grössere Kraft, sondern, wie beobachtet wurde, auch eine *etwas* kleinere Kraft denselben vergrössern kann. Aber keine wie immer geartete gleichgerichtete Kraft wird dieses M_{rm} *verkleinern* können.

Diese Thatsache begründet auch, warum wir, um bei der Entmagnetisirung sicher zu gehen, wie bereits im I. Capitel erwähnt, dieselbe stets mit einer etwas grösseren Kraft beginnen müssen, als bei welcher die Versuche vorgenommen worden sind; denn nur auf diese Weise können wir durch eine *einmalige* Magnetisirung nach der entgegengesetzten Seite jenes Anwachsen von M_r aufwiegen, welches die oftmalige Magnetisirung erzeugt hat.

Als nicht in den unmittelbaren Bereich dieser Arbeit gehörend, sei nur noch kurz das Resultat erwähnt, dass das momentane magnetische Moment (wie bereits bei $H \sim 2{,}2$ erwähnt) bei wiederholten Impulsen allgemein, wenn auch keinen völlig constanten Wert besitzt, doch sowohl in der + als auch in der − Richtung nur ganz kleine Abweichungen aufweist. Nur bei grösseren Kräften zeigt das gesamte Moment bei dem 1. Impuls einen um ca. 1 Proc. grösseren Wert an, um dann erst bei dem 2. Impuls auf den constant annehmbaren Wert zu sinken. Dementsprechend wird, da $M - M_r = M_v$ ist (verschwindendes Moment) und M constant bleibt, während M_r wächst, das M_v mit wachsender Anzahl der Impulse abnehmen, und speciell die Abnahme vom 1. zum 2. Impulse wird bei den grösseren Feldstärken eine beträchtliche sein, da nicht nur M_r bedeutend zunimmt, sondern bei den grösseren Feldstärken zwischen den ersten beiden Impulsen, wie erwähnt,

auch M abnimmt. Demgemäss wird, vom 1. Impulse abgesehen, bei einer mehrmaligen Magnetisirung durch einen constanten Strom, das, was an remanentem magnetischem Moment gewonnen wird, an dem verschwindenden eingebüsst.

Nachdem nun die Ergebnisse der Beobachtungen in Bezug auf die Anzahl der erfolgten Impulse behandelt sind, will ich zur Besprechung der Resultate bezüglich der zwei Arten von Magnetisirung, bez. der zwei Arten der *Ent*magnetisirung übergehen.

Hierbei sei in erster Linie diejenige Grösse erwähnt, bei welcher der Einfluss dieser zweierlei Arten von Vorgängen ohne Bedeutung ist; das ist das momentane magnetische Moment. Es ergaben nämlich sämtliche Versuchsreihen bei allen Feldstärken, dass ein constatirbarer Unterschied in Betreff der Grösse von M je nach der Art der Magnetisirung nicht auftritt, demnach konnte man auch in Tab. 4 für beide Fälle dieselben Werte von M und dementsprechend dasselbe H und H anführen.

In Bezug auf M_r aber ist der Einfluss der Art der Entmagnetisirung leicht constatirbar, und zwar ist bei allen Feldstärken das M_r bei der allmählichen Entmagnetisirung stets grösser, und nur bei ganz kleinen Kräften gleich dem M_r bei einer plötzlichen Entmagnetisirung, wobei selbstredend stets nur durch die gleiche Anzahl von Impulsen hervorgerufene M_r miteinander vergleichbar sind. Der Einfachheit halber wurden stets die M_r jener Impulse verglichen, die dem Sättigungswerte des M_r bei einer allmählichen Entmagnetisirung entsprachen, welche Anzahl übrigens, wie aus der Tabelle ersichtlich, beinahe stets der Anzahl der zur Sättigung nötigen Impulse bei einer plötzlichen Entmagnetisirung entspricht (selbstredend abgesehen von der 100 maligen Magnetisirung).

Den Unterschied zwischen den durch die beiden Arten der Entmagnetisirung hervorgerufenen remanenten Momenten können wir am zutreffendsten durch die Verhältniszahlen der der gleichen Anzahl von Impulsen entsprechenden Ausschläge zum Ausdruck bringen und da stets $M_{r\,\text{allm.}} \geqq M_{r\,\text{plötzl.}}$ war, so werden selbstredend die Quotienten beider Grössen

$$\left(\text{in der Tab. 4 } \frac{J_{m\,\text{plötzl.}}}{J_{m\,\text{allm.}}}\right)$$

den Wert 1, oder aber kleiner als 1 besitzen. Bilden wir diese Quotienten bei den verschiedenen Magnetisirungskräften, so erhalten wir das Resultat, dass die Quotienten mit den wachsenden Feldstärken von dem eine kurze Zeit dauernden Anfangswerte 1 rasch bis zu einem Minimum abnehmen, ebenso rasch zu einem etwas unter 1 bleibenden, ebenfalls länger andauernden zweiten Maximum ansteigen, um dann gegen ein zweites Minimum zu convergiren.

IV. Resultate der Untersuchung über die absolute Grösse des remanenten Momentes bei dem vorgelegten Eisenellipsoid und Zusammenhang des Momentes mit der Hysteresisarbeit.

Nachdem in den vorigen Capiteln sowohl der Einfluss der Zeitdauer der Magnetisirung, als auch derjenige der Anzahl der Impulse und der Magnetisirungsart behandelt waren, sind alle Vorbedingungen gegeben, um die absolute Grösse des remanenten Momentes zu bestimmen, wobei selbstredend die früheren Resultate berücksichtigt werden müssen, und da sich im Capitel II eine Sättigungszeitdauer und im Capitel III eine zur Sättigung nötige Anzahl von Impulsen ergab, gelangten stets nur *diese* zur Verwendung.

Bei der Durchführung der Versuche ergaben sich aus dem Wesen der Sache zweierlei Arten des Vorganges. Die erste wäre die allgemein angewandte, wo das Eisen nur bei Beginn der *ganzen Versuchsgruppe* keinen Magnetismus besitzt, bei jeder folgenden Stufe jedoch den remanenten Magnetismus der vorhergehenden Magnetisirung als Anfangszustand.

Eine zweite Art wäre jene, dass nach Bestimmung des jeweiligen momentanen und remanenten magnetischen Momentes das Eisenellipsoid *stets* nach der bereits öfter erwähnten Methode *völlig* entmagnetisirt wurde. Ist diese völlige Entmagnetisirung constatirt worden (Herausnahme des Ellipsoides etc.), so wurde der Versuch bei einer *beliebigen* anderen Magnetisirungskraft durchgeführt, denn es folgt aus der Sache selbst, dass hier eine stetige Zunahme der Kraft nicht nötig ist, sondern man in der verschiedensten Reihenfolge die Grösse der Kraft ändern kann.

Der Kürze halber seien hier die Zahlenergebnisse der Messungen und jene Resultate, die voraussichtlich waren, gar

nicht erwähnt; ebenso die bekannten, momentane und remanente Magnetisirungscurven, nicht dargestellt, sondern nur in Curventafel Nr. 4 die Grösse des Verhältnisses zwischen dem remanenten magnetischen Moment und dem momentanen (in Procenten) mit H als Abscissen; ferner ist in derselben Curventafel ebenfalls für beide Fälle eine Curve verzeichnet, die B_r als Function von B darstellt.

Es ist deutlich sichtbar, dass der remanente Magnetismus anfänglich langsamer zunimmt als der momentane, später jedoch die Zunahme gleichmässig erfolgt, indem die aufgenommene Curve zu einer geraden Linie wird. Wir können infolge dessen B_r durch eine lineare Function von B darstellen. Und zwar erfolgt dies bei der stufenweisen Magnetisirung im Bereiche von $B \sim 1000$ bis $B \sim 5000$ und dementsprechend $H \sim 0,7$ bis $H \sim 0,95$ und bei der Magnetisirung mit jeweiliger Entmagnetisirung im Bereiche von $B \sim 2000$ bis $B \sim 5000$ und dementsprechend $H \sim 0,65$ bis $H \sim 0,75$. Aus den Beobachtungen erhalten wir hierdurch für diesen Bereich folgende Gleichungen:

stufenweise Magnetisirung $B_r = -215,45 + 0,647\,B$,

bei jeweiliger Entmagnetisirung $B_r = -742,7 + 0,845\,B$.

Wie aus dem Vergleich mit den Procentualcurven leicht ersichtlich, entspricht dieser Bereich zugleich jenem, in welchem der Procentualwert anfängt, stark zu wachsen bis inclusive dem jeweiligen Maximum, und stellen wir dementsprechend unsere Betrachtungen für dies gesamte Intervall auf, so erhalten wir aus den Messungen, wo

bei $H = 0,725$ $B = 4985,7$ $B_r = 3460,2$ und

bei $H = 0,693$ $B = 1998,7$ $B_r = 936,2$ war

die Unterschiede 2987,0 und 2524,0

und infolge dessen das Resultat, dass in ***diesem*** Intervalle

$$\frac{2524,0}{2987,0} = 84,5 \text{ pro Mille}$$

des momentanen Magnetismus, auch wenn die magnetische Kraft bereits verschwindet, als remanenter zurückbleibt.

Da dieses Intervall der bekannten zweiten Stufe der Magnetisirung entspricht, wo ***annäherungsweise*** gesagt werden

den Wert 1, oder aber kleiner als 1 besitzen. Bilden wir diese Quotienten bei den verschiedenen Magnetisirungskräften, so erhalten wir das Resultat, dass die Quotienten mit den wachsenden Feldstärken von dem eine kurze Zeit dauernden Anfangswerte 1 rasch bis zu einem Minimum abnehmen, ebenso rasch zu einem etwas unter 1 bleibenden, ebenfalls länger andauernden zweiten Maximum ansteigen, um dann gegen ein zweites Minimum zu convergiren.

IV. Resultate der Untersuchung über die absolute Grösse des remanenten Momentes bei dem vorgelegten Eisenellipsoid und Zusammenhang des Momentes mit der Hysteresisarbeit.

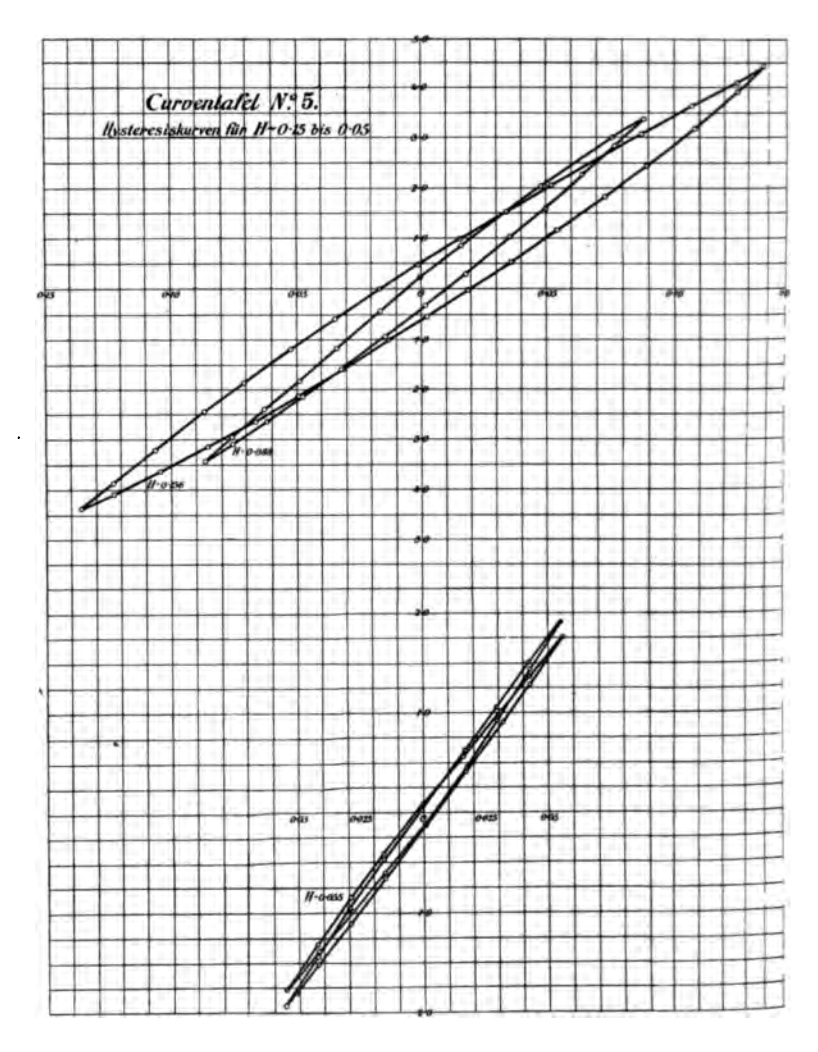
Nachdem in den vorigen Capiteln sowohl der Einfluss der Zeitdauer der Magnetisirung, als auch derjenige der Anzahl der Impulse und der Magnetisirungsart behandelt waren, sind alle Vorbedingungen gegeben, um die absolute Grösse des remanenten Momentes zu bestimmen, wobei selbstredend die früheren Resultate berücksichtigt werden müssen, und da sich im Capitel II eine Sättigungszeitdauer und im Capitel III eine zur Sättigung nötige Anzahl von Impulsen ergab, gelangten stets nur *diese* zur Verwendung.

Bei der Durchführung der Versuche ergaben sich aus dem Wesen der Sache zweierlei Arten des Vorganges. Die erste wäre die allgemein angewandte, wo das Eisen nur bei Beginn der *ganzen Versuchsgruppe* keinen Magnetismus besitzt, bei jeder folgenden Stufe jedoch den remanenten Magnetismus der vorhergehenden Magnetisirung als Anfangszustand.

Eine zweite Art wäre jene, dass nach Bestimmung des jeweiligen momentanen und remanenten magnetischen Momentes das Eisenellipsoid *stets* nach der bereits öfter erwähnten Methode *völlig* entmagnetisirt wurde. Ist diese völlige Entmagnetisirung constatirt worden (Herausnahme des Ellipsoides etc.), so wurde der Versuch bei einer *beliebigen* anderen Magnetisirungskraft durchgeführt, denn es folgt aus der Sache selbst, dass hier eine stetige Zunahme der Kraft nicht nötig ist, sondern man in der verschiedensten Reihenfolge die Grösse der Kraft ändern kann.

Der Kürze halber seien hier die Zahlenergebnisse der Messungen und jene Resultate, die voraussichtlich waren, gar

kann, dass die Induction der magnetisirenden Kraft proportional anwächst, so können wir das Resultat aufstellen, dass in diesem Bereich der remanente Magnetismus gegenüber



dem momentanen einen *völlig* proportionalen Verlauf aufweist und dass die Endgrenze dieses Verlaufes jene ist, bei welchem der procentuale Wert des remanenten Magnetismus ein Maximum wird.

Ferner sei erwähnt, dass das Auftreten des remanenten Magnetismus auch bei der hier zur Anwendung gelangten kleinsten Feldstärke von $H = 0{,}18$ noch constatirbar war, sogar 18 Proc. des Gesamten betrug. Wie unten ersichtlich, wurde durch entsprechende Variation der Versuchsanordnung bis auf die noch weitere Grenze von $H = 0{,}055$ hinuntergegangen, hierbei jedoch auch noch ein remanenter Magnetismus von 6 Proc. constatirt. Auf Grund aller dieser Thatsachen sehe ich mich genötigt, im Gegensatz zu manchen Anschauungen, die These aufzustellen:

„Der remanente Magnetismus tritt auch bei ausserordentlich kleiner Magnetisirung auf.“

Ebenso kurz will ich die Untersuchungen über den Zusammenhang des remanenten Magnetismus mit der Hysteresisarbeit erwähnen, indem ich nur einen Teil der entsprechenden Curventafeln und eine Schlusstabelle anführe, in Bezug auf alle Einzelheiten jedoch auf die Inaugural-Dissertation hinweise.

Von den Hysteresisschleifen ist auf Curventafel Nr. 5 nur die bei ganz kleinen magnetischen Kräften aufgenommene dargestellt; für kleine, mittlere und grosse Kräfte sind die Aufnahmen nicht reproducirt. Um die Verlässlichkeit der Aufnahmen zu verbürgen, wurde jede Fläche 6 mal umlaufen.

Bei dieser Aufnahme der Hysteresisflächen kommt selbstredend auch das remanente Moment und die Coercitivkraft zum Ausdruck.

Da die definitionsmässige Bedingung für diese ein $M_1 = 0$ ist, so ist selbstredend auch die wahre, unter dem Einfluss des Eisenkernes resultirende magnetisirende Kraft

$$H_{\text{coerc.}} = \mathsf{H}_{\text{coerc.}} - \alpha M_1 = \mathsf{H}_{\text{coerc.}}$$

Der Arbeitsverlust wurde durch Planimetrirung der Flächen in Erg pro cm^3 des Eisens ausgedrückt. In Tab. 5 sind die im Rahmen dieser Versuchsgruppe erhaltenen Schlussresultate angeführt.

In der letzten Columne der Tab. 5 ist sozusagen als Controle der ganzen Untersuchung eine Columne der Werte von x gebildet, wo x die Potenz der Induction bedeutet, die dem A_h proportional ist: $A_h = \eta\, B^x$.

Mit Hülfe dieser Formeln können wir nämlich aus je zwei

Tabelle 5.

Resultate der Aufnahme der Hysteresiscurven.

Nr.	$s_{magn.}$ max. corr.	$s_{buss.}$ max. corr.	$M_{max.}$	$M_{1\,max.}$	$B_{max.}$	$i_{max.}$	$\mathsf{H}_{max.}$	$\mathsf{H}'_{max.}$	$\mathfrak{H}_{max.}$	$M_{1\,r}$	B_r	$\mathfrak{H}_{coerc.}$	F_h in cm²	A_h in Erg	x
1	500,2	185,0	1530,61	973,0	12233,3	1,5891	9,752	3,1807	6,570	756,6	9507,4	1,066	685,8	4114,8	
2	486,3	161,1	1488,08	946,0	11892,8	1,3838	8,492	3,0934	5,399	757,2	9514,9	1,066	667,2	4003,2	1,21
3	470,2	144,4	1438,81	914,7	11498,7	1,2404	7,612	2,9910	4,621	749,1	9413,2	1,066	637,7	3826,2	1,40
4	441,9	125,4	1352,21	859,6	10805,5	1,0772	6,610	2,8109	3,799	719,7	9043,7	1,056	589,9	3539,4	1,47
5	409,3	104,5	1252,46	796,2	10007,9	0,8976	5,508	2,6035	2,905	682,5	8576,3	1,056	524,0	3144,0	1,52
6	373,0	307,9	1141,38	725,6	9120,2	0,7874	4,832	2,3727	2,459	627,2	8007,0	1,018	453,4	2720,4	1,54
7	314,8	284,6	963,29	612,3	7695,7	0,5771	3,541	2,0022	1,539	540,0	6785,6	0,998	351,4	2108,4	1,56
8	234,7	169,5	718,18	456,5	5736,3	0,4170	2,559	1,4937	1,065	404,1	5077,9	0,892	224,7	1348,2	1,60
9	147,3	122,0	450,74	286,5	3601,1	0,3001	1,842	0,9368	0,905	229,2	2880,1	0,758	105,7	634,2	1,67
10	77,0	200,6	124,74	79,30	997,3	0,0830	1,005	0,2593	0,746	37,56	472,0	0,340	792,7	79,27	1,74
11	50,9	553,7	82,458	52,42	659,3	0,0670	0,823	0,1714	0,652	20,22	254,1	0,238	357,1	35,71	1,86
12	27,7	396,5	44,874	28,52	358,9	0,0480	0,589	0,0933	0,496	8,44	106,05	0,136	115,0	11,50	2,04
13	16,1	271,2	26,082	16,58	208,7	0,0328	0,403	0,0542	0,349	4,36	54,79	0,087	42,0	4,20	2,04
14	6,6	141,3	10,692	6,79	85,5	0,0171	0,210	0,0222	0,188	1,02	12,82	0,026	5,27	0,527	2,24
15	17,6	106,0	6,864	4,36	54,9	0,01229	0,151	0,0143	0,136	0,54	6,78	0,0175	40,0	0,200	2,45
16	13,6	69,0	5,302	3,37	42,4	0,00801	0,098	0,0110	0,087	0,31	3,89	0,0075	15,2	0,076	2,64
17 4. Aufn.	7,08	42,0	2,761	1,75	22,0	0,00487	0,0600	0,0057	0,054	0,17	2,14	0,0036	6,01	0,015	(2,63)
17 6. Aufn.	7,5	42,8	2,925	1,86	23,4	0,00496	0,0609	0,0061	0,055	0,18	2,26	0,0036	7,20	0,018	

Beobachtungsreihen das x bestimmen. Da nämlich z. B. bei der ersten Hysteresisfläche

$$A_{h_1} = \eta \, B^{x_1}_{\max._1}$$

und bei der zweiten Hysteresisfläche

$$A_{h_2} = \eta \, B^{x_2}_{\max._2}$$

ist, somit

$$\frac{A_{h_1}}{A_{h_2}} = \left(\frac{B_{\max._1}}{B_{\max._2}}\right)^{x(1,2)},$$

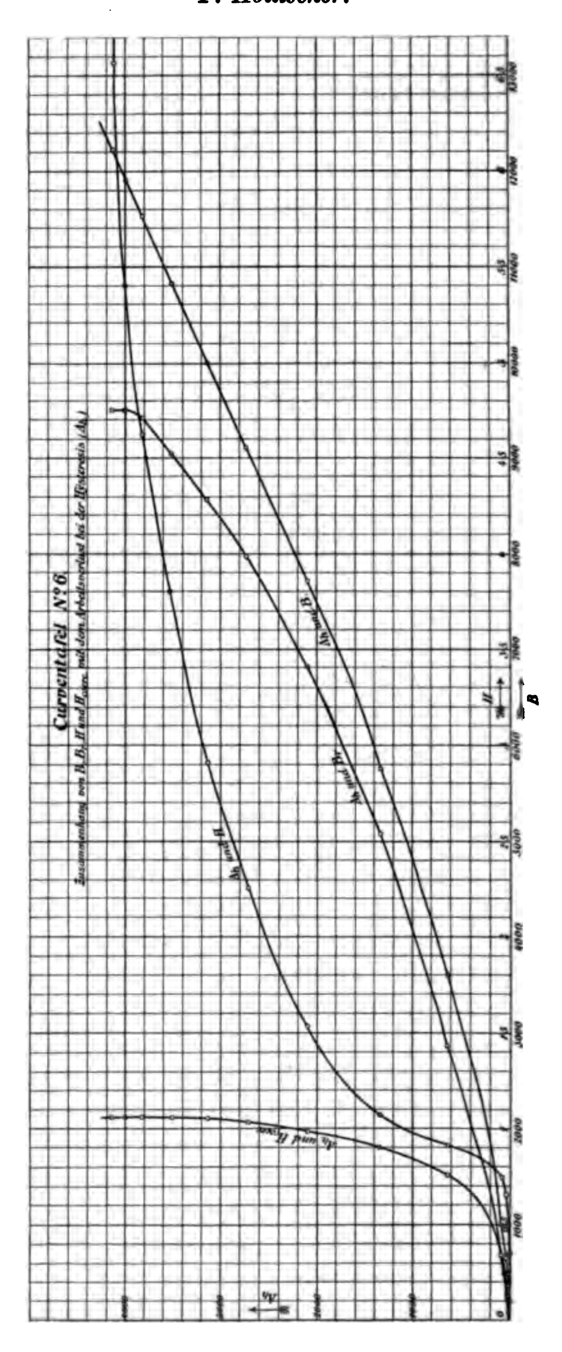
so ergiebt sich daraus:

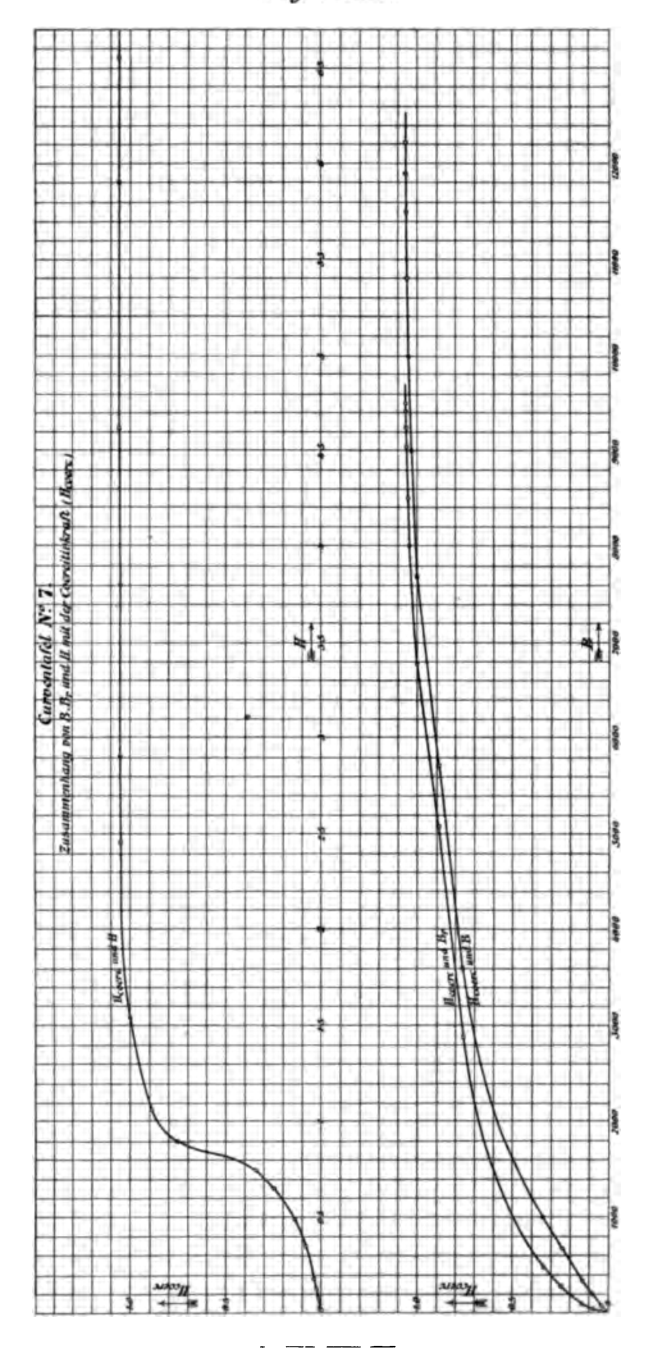
$$x_{(1,2)} = \frac{\log\left(\frac{A_{h_1}}{A_{h_2}}\right)}{\log\left(\frac{B_{m_1}}{B_{m_2}}\right)} = \frac{\log A_{h_1} - \log A_{h_2}}{\log B_{m_1} - \log B_{m_2}}.$$

Um den Einfluss kleiner Fehler in A_h und B_m auf die Werte von x möglichst zu begrenzen, wurden zur Bestimmung der x die Beobachtungsreihen 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 etc. verwandt.

Verfolgen wir die in der letzten Columne der Tab. 5 auf diese Art gewonnenen Werte von x, so sehen wir, dass diese mit kleiner werdender Magnetisirungskraft von einem minimalen Endwerte zuerst immer langsamer, dann immer rascher anwachsen, in völliger Gesetzmässigkeit. In Anbetracht der bei der Berechnung auftretenden kleinen Differenzen bildet diese Gesetzmässigkeit eine Art Garantie der Richtigkeit der Versuche und der Genauigkeit der Planimetrirungen.

Der Zusammenhang der verschiedenen Magnetisirungsgrössen mit A_h ist in der Curventafel Nr. 6 dargestellt, wo A_h als Ordinate, B_r, $B_{\max.}$, H und $H_{\text{coerc.}}$ als Abscissen aufgetragen sind, während der Zusammenhang mit $H_{\text{coerc.}}$ auf Curventafel Nr. 7 veranschaulicht ist, wo $H_{\text{coerc.}}$ als Ordinate, B_r, $B_{\max.}$ und H als Abscisse aufgetragen sind. Der Zusammenhang beider Grössen (A_h und $H_{\text{coerc.}}$) ist also auf Tafel Nr. 6 dargestellt.


Curventafel N°6


Curventafel No. 7.
Zusammenhang von B, B_r und H mit der Coercitivkraft (H_coerc.)
H_coerc. und H
H_coerc. und B_r
H_coerc. und B
H
B
H_coerc.
H_coerc.

Nachdem in Kürze auf die erhaltenen Resultate hingewiesen wurde, halte ich es für angezeigt, vom Titel der Veröffentlichung etwas abweichend in einigen ganz wenigen Worten alle experimentell gewonnenen Resultate durch Wiedemann's Hypothese der drehbaren Molecularmagnete mit Reibungswiderstand oder Cohäsionskräften auch theoretisch zu erklären versuchen.

Betrachten wir zuerst den Verlauf der Magnetisirung. Bei der ersten Stufe wird es der kleinen Magnetisirungskraft schwer fallen, die grossen Cohäsionskräfte der Molecüle zu überwinden und demnach wird die Verdrehung der Axen und somit das magnetische Moment nach aussen hin klein sein; also eine kleine Verdrehung, bez. vielleicht eine Verdrehung der Molecüle an den Grenzflächen, wird doch stattfinden; demgemäss wird auch nach Aufhören der Kraft eine gewisse Reibung gegen die völlige Rückkehr in die ursprüngliche Lage auftreten; bei den meisten Molecülen wird aber dies in Anbetracht der kleinen Verdrehung nicht genügen und mit wenigen Ausnahmen (vielleicht wieder jener der Grenzflächen) werden die Cohäsionskräfte obsiegen, dementsprechend muss das Verhältnis B_r/B anfänglich sehr klein sein, aber keinesfalls wird $B_r = 0$, da diese Theorie eine elastische Gleichgewichtslage ausschliesst, was also den Versuchsresultaten völlig entspricht. Nimmt nun die Kraft weiter zu, so wird, wie jede Reibungskraft, diese gleichsam plötzlich überwunden und müssen demgemäss grosse Ablenkungen der Molecularmagnete und somit schnelles Anwachsen der Induction stattfinden (zweite Stufe); nach Aufhören der Kraft werden wieder die Cohäsionskräfte eine Rückbewegung veranlassen wollen, erstens wird sie aber infolge der grossen Ablenkung bedeutend kleiner und zweitens werden sie auch nicht ähnliche grosse *Rück*ablenkung verursachen können, demgemäss wird in dieser Periode der remanente Magnetismus schnell zunehmen und, wie die früher angeführten Versuche zeigen, bleibt auf dieser Stufe beinahe der ganze Magnetismus aufrecht auch nach Aufhören der Kraft. Auf der dritten Stufe, wo also die Cohäsionskräfte der Hauptsache nach bereits überwunden sind, wird der remanente Magnetismus nur noch wenig zunehmen können. Somit muss sich auch derselbe bereits bei Feldstärken, die

diesem dritten Bereich angehören, seinem Sättigungswerte nähern. Diese Theorie erklärt auch die eigentümliche, allerdings nur kleine Abnahme des remanenten Momentes während der vierten Periode. In dieser werden die einzelnen Molecüle durch die immer grösser werdenden magnetisirenden Kräfte immer mehr zu diesen parallel und somit immer *mehr* verdreht; hört diese Verdrehung infolge Unterbrechung der Kraft auf, so werden sich die Molecüle mit wachsender Magnetisirung stets von einem längeren Weg zurückdrehen und somit die Molecularmagnete leicht über die früheren Gleichgewichtslagen hinausschwingen, also nach Verlust ihrer lebendigen Kraft in Stellungen zur Ruhe kommen, welchen ein kleineres M_r entspricht.

Die Theorie und der soeben erwähnte Gedankengang bestätigt auch in vollem Maasse den Unterschied des remanenten Momentes bei einer allmählichen und plötzlichen Entmagnetisirung. Denn auch bei der plötzlichen Entmagnetisirung werden die Molecularmagnete über die natürlichen Gleichgewichtslagen hinausschwingen und erst dann stehen bleiben, wenn sie die durch die plötzliche Veränderung gewonnene lebendige Kraft bereits eingebüsst haben, somit kleinere M_r erzielen. Und zwar wird der auf diese Weise erzielte Unterschied verschwindend sein müssen bei kleinen Kräften, wo überhaupt nur eine kleine Bewegung stattfindet; er wird einen maximalen Wert dort erreichen müssen, wo das B_r noch immer langsamer wächst, als das B (erste Hälfte der zweiten Stufe), da hierdurch der zurückgelegte Weg und somit die lebendige Kraft nach Aufhören der magnetisirenden Kraft am grössten wird. Er wird dann beinahe wieder verschwindend sein müssen dort, wo beinahe das ganze B als remanent zurückbleibt (zweite Hälfte der zweiten Stufe), da hier wieder die Rückbewegung klein ist. Während der dritten Stufe wird der Unterschied wieder grösser werden müssen, weil die Rückdrehung immer eine grössere wird, bis zu jenem Moment, wo sich bereits auch das momentane Moment dem Sättigungswerte nähert (vierte Stufe), somit der Weg der Rückdrehung nicht mehr grösser wird und dementsprechend der vorige Unterschied auch einen annähernd constanten Wert annimmt — lauter Betrachtungen, welche durch die in Tab. 4 angeführten Resultate

völlig bestätigt werden. Da die Verdrehung der Molecüle unter Einwirkung der magnetisirenden Kraft nur *notgedrungen* erfolgt, wird hier die lebendige Kraft nicht auftreten können und werden wir demnach in Bezug auf das momentane magnetische Moment keinen Unterschied zwischen der plötzlichen und der allmählichen Magnetisirung erhalten können.

Auch für das beobachtete Anwachsen von M_r mit der Anzahl der Impulse bietet diese Theorie eine entsprechende Erklärung. Da es sich hierbei nämlich um die Ueberwindung der Reibungskräfte handelt, so ist es natürlich, dass diese um so besser überwunden werden (demnach M_r um so grösser wird), je öfter diese Ueberwindung stattfindet; bildlich gesagt, die Molecüle „schleifen" sich an einander ab. Mit dieser Auffassung stimmt völlig überein, dass diese Zunahme mit der erfolgten Wiederholung stetig abnimmt, aber, wie die Versuche zeigen und im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen, nie völlig verschwindet, sondern nur nach einer gewissen Anzahl von Impulsen schwer constatirbar wird, da eine völlige „Abschleifung" der verschiedenen Molecüle nicht annehmbar ist. Auch der Verlauf dieser Verhältniszahlen bestätigt die Theorie. Mit der Zunahme der Fähigkeit der Remanenz wird der Unterschied stets grösser, bei dem Wendepunkt des remanenten Momentes erreicht er sein Maximum, nimmt dann wieder rasch ab, dort, wo beinahe das gesamte momentane Moment als remanentes zurückbleibt, um dann langsam beinahe proportional weiter abzunehmen, wo das remanente Moment constant wird und nur das momentane beinahe ebenfalls proportional der magnetischen Kraft wächst. Wie bereits erwähnt, findet der Umstand, dass die magnetisirende Kraft, wo diese Verhältniswerte minimal werden, also die Anzahl der Impulse verhältnismässig den grössten Einfluss besitzen, eine ganz bestimmte Bedeutung erhält, auch dadurch seine Bestätigung, dass bei allen Verhältniszahlen

$$\frac{J_1}{J_m}, \quad \frac{J_2}{J_m}, \quad \frac{J_3}{J_m}$$

dieses Minimum stets bei derselben magnetisirenden Kraft (entsprechend dem Wendepunkt des remanenten Momentes) auftritt.

Endlich sei auch noch der Einfluss der Zeit mit dieser Theorie erklärt. Je länger ein gewisser magnetischer Zustand

dauern wird, desto mehr werden sich die einzelnen Molecüle ihrer neuen Lage accomodiren und desto weniger werden sie in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren und dementsprechend wird auch das M_r stets grösser; dass es hierbei einen Grenzwert geben muss, welcher zu einer möglichst vollständigen Accomodation genügt, ist selbstverständlich; auch das Ergebnis ist einleuchtend, dass dieser um so grösser wird, je grösser die Aenderung überhaupt ist. Wo das M_r gegenüber dem M ein Maximum ist, dort wird die procentuelle Zunahme des M_r infolge der Magnetisirungszeit ein Minimum erreichen müssen, denn bei einer grossen Zunahme von M_r muss die kleine Zunahme infolge der längeren Magnetisirung verschwinden.

Damit wären die wichtigsten Resultate der bisherigen Untersuchungen durch die Annahme der drehbaren Molecularmagnete im Zusammenhang mit den Cohäsionskräften theoretisch kurz beleuchtet worden, und kann ich die sich für nähere Details interessirenden nur auf meine bei Zürcher & Furrer (Zürich 1900) erschienene Inaugural-Dissertation verweisen.

Frankfurt a/M., 7. October 1900.

(Eingegangen 20. October 1900.)

7. *Ueber die Bedeutung des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei der Absorption der Erdatmosphäre;*
von Knut Ångström.

1. Die Bedeutung des Wasserdampfes für die Absorption der Sonnen- und der Erdstrahlung ist schon durch die Arbeiten von Tyndall wohl bekannt. Dagegen sind die Ansichten über die Grösse und die Intensität dieser Absorption noch widersprechend. Auch betreffs der Kohlensäure sind die Meinungen in dieser Hinsicht sehr verschieden. Im Folgenden beabsichtige ich einige Beiträge zur Aufklärung dieser Frage zu geben.

2. Was die Kohlensäure betrifft, so wurde die Bedeutung dieses Gases für die atmosphärische Absorption zuerst von Lecher und Pernter, von Keeler und vom Verfasser hervorgehoben. Zufolge seiner Untersuchungen auf dem Altenberg[1]) behauptete Lecher, dass die Sonnenstrahlung in günstigen Fällen noch beträchtliche Energiemengen, die in das Absorptionsgebiet der Kohlensäure fallen, enthalten kann. Die Bedeutung dieser Beobachtung ist zweifach: erstens, dass die Sonnenstrahlung, die unsere Erdatmosphäre erreicht, wirklich Strahlen von den bezüglichen Wellenlängen enthält, zweitens, dass ein beträchtlicher Teil dieser Strahlung in unserer Atmosphäre zurückgehalten wird. Verfasser hat dies schon früher gezeigt[2]), und wenn auch bei dieser Gelegenheit infolge mangelnder Kenntnis der wahrscheinlichen Verteilung der Energie in dem ultraroten Sonnenspectrum ausserhalb der Atmosphäre die Grösse dieser von der Kohlensäure zurückgehaltenen Strahlung von mir sehr überschätzt wurde, steht es doch immer fest, dass die Kohlensäureabsorption eine ganz beträchtliche sein muss, vorausgesetzt, dass die Sonnenstrahlung

1) E. Lecher, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2) 82. p. 851. 1881; Wied. Ann. 12. p. 467. 1881.

2) K. Ångström, Bihang till K. S. Vet. Akad. Handlinger 15. Afd. 1. Nr. 9 u. 10; Wied. Ann. 39. p. 267 u. 294. 1890.

ausserhalb der Atmosphäre die Kohlensäurestrahlung wirklich enthält.[1])

In der letzten Zeit wurde jedoch von verschiedenen Seiten Zweifel an der Richtigkeit der Lecher'schen Beobachtungen erhoben.[2]) Demzufolge beschloss ich, die Versuche von Lecher zu erneuern, und eine vorzügliche Gelegenheit dazu bot sich während einer Reise nach Teneriffa 1896 zwecks Studiums der Sonnenstrahlung auf verschiedenen Höhen über dem Meere.[3])

Der von mir benutzte Apparat ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Zwei Glasröhren von ca. 40 cm Länge waren nebeneinander in einer Holzröhre befestigt. Diese war an einem

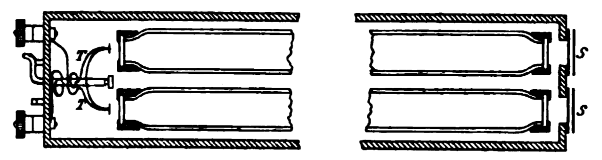


Fig. 1.

Stativ angebracht und konnte durch zwei Mikrometerschrauben genau in der Richtung der Sonnenstrahlung eingestellt werden. Die Glasröhren waren durch schöne Platten von Flussspat luftdicht geschlossen, die eine war mit reiner Luft, die andere mit Kohlensäure gefüllt. Das eine Ende der Holzröhre war durch zwei bewegliche Schirme *S* mit doppelten Wänden geschlossen, in dem anderen Ende war ein Thermoelementenpaar *T* so befestigt, dass die Lötstellen sich in der Verlängerung der Glasröhrenaxe befanden. Besondere Sorgfalt war auf die Lötstellen des Thermoelementes verwendet, um dieselben einander so ähnlich wie möglich herzustellen.

---

1) In der angeführten Arbeit kam ich auf Grund der Untersuchung von Lecher und der hier erwähnten Ueberschätzung der ausseratmosphärischen Sonnenenergie in dem Spectralbezirk um 4 μ herum zu dem Schlusse, dass die Solarconstante wahrscheinlich den Wert 4 g/Cal. pro Minute und cm^2 erreicht. Nach dem, was ich im Folgenden anführen will, kann ich diese Meinung nicht weiter aufrecht erhalten.

2) So z. B. G. B. Rizzo, Mem. della Soc. Spettroscopisti Italiani **26.** p. 25. 1897.

3) Ein vollständiger Bericht über diese Untersuchung ist in Acta Reg. Soc. Ups. 1900 veröffentlicht.

Das Thermoelementenpaar war an einer Axe befestigt in der Weise, dass man durch Drehung derselben die Stellung der Lötstellen vor der Rohraxe wechseln konnte.

Zuerst wurde der Apparat geprüft, indem die beiden Röhren mit reiner Luft gefüllt wurden. Wenn die Thermoelemente sich in Verbindung mit einem Galvanometer von mässiger Empfindlichkeit befanden und nur die eine Lötstelle beleuchtet wurde, ergab sich eine Ablenkung von ca. 400 Scalenteilen. Wenn dagegen die beiden Lötstellen gleichzeitig beleuchtet wurden, betrug die Ablenkung nur 1—3 Scalenteile von wechselnder Richtung. Die Symmetrie des Apparates war also genügend gross.

Mit diesem Apparate wurden mehrere Versuche angestellt am 23., 24. und am 27. Juni 1896. Das Beobachtunglocal war die Schutzhütte bei Alta Vista auf dem Pico de Teyde in einer Höhe von 3252 m über dem Meere. Die Feuchtigkeit war ca. 2,5 mm, die Temperatur ca. 10°, die Sonnenstrahlung im Mittel 1,60 g/Cal. pro Minute und cm^2. Die Versuche ergaben aber kein positives Resultat. Nie wurde eine grössere Absorption durch die Kohlensäureröhre beobachtet. In Anbetracht der Genauigkeit dieser Versuche kann ich mit Bestimmtheit sagen, dass unter diesen Umständen nicht 1,5 Proc. von der Strahlung in der Kohlensäureröhre absorbirt wurde. Dieses Resultat stimmt aber offenbar nicht mit den Versuchen von Lecher, bei welchen eine Absorption von 13 Proc. durch eine Röhre von 105 cm Länge beobachtet wurde. Da bei meinen Beobachtungen sowohl die Sonnenhöhe wie auch die Höhe über dem Meere bedeutend grösser war, hätte man nach den Lecher'schen Bestimmungen eine Absorption von bedeutend mehr als 6 Proc. erwarten können. Nach dieser Untersuchung scheint es also hervorzugehen, dass das Absorptionsvermögen der Kohlensäure in dem Bande *Y* so kräftig ist, dass die bezügliche Absorption schon vollendet ist, bevor die Strahlung zu uns anlangt, und was das schwächere Band *X* betrifft, so ist die Wirkung desselben infolge überlagernder Absorptionsstreifen des Wasserdampfes nicht merkbar.

Wie gross die Kohlensäureabsorption in den höheren Teilen der Erdatmosphäre ist, lässt sich noch nicht beurteilen.

3. Viel leichter ist es, den Einfluss der Kohlensäure bei

der Absorption der Erdstrahlung zu beurteilen. Ausser den zwei schon erwähnten, von mir zuerst nachgewiesenen Bändern X und Y[1]) enthält nämlich das Kohlensäurespectrum, wie die Herren Rubens und Aschkinass gezeigt haben[2]), ein sehr kräftiges Band von den Wellenlängen 14,0—15,5 μ. Dieses ist für die Erdstrahlung von grösster Bedeutung. Wir kennen nämlich durch die Arbeiten von Langley, besonders aber durch diejenigen von Paschen, Lummer und Pringsheim ziemlich genau die Energieverteilung in dem Spectrum eines festen Körpers. Eine Schätzung der Absorption, die von einer hinreichenden langen Kohlensäureschicht ausgeübt wird, lässt sich deswegen leicht graphisch ausführen. Ich habe diese Berechnung für einige verschiedene Temperaturen ausgeführt, indem ich teils die Breite der Absorptionsstreifen so gross wie möglich, teils so klein wie möglich angenommen habe. Die Energiecurven sind mit Hülfe der Gleichung

$$E = C\lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$$

berechnet, indem nach den Bestimmungen von Lummer und Pringsheim für die Strahlung eines schwarzen Körpers die Constante $c = 14700$ angenommen wurde.[3]) In Fig. 2 sind diese Energiecurven für $t = 100^0$, $t = 8^0$ und $t = -72^0$ nebst den Absorptionsbändern der Kohlensäure gezeichnet. Für Strahlung der Wärmequellen von sehr niedrigen Temperaturen wird natürlich die Absorption am grössten, wenn das Energiemaximum in dem Spectrum der Wärmequelle mit dem erwähnten Absorptionsbande zusammenfällt. Dies geschieht bei einer absoluten Temperatur der Wärmequelle von ca. 196^0, wo die Absorption 10—16 Proc. beträgt. Für eine Wärmequelle von 100^0 wird die Absorption 12,5—19 Proc. betragen, ein wenig mehr als die ersterwähnte, da hier auch das Absorptionsband $\lambda = 4,18\ \mu$ zur Wirkung kommt.

Weil verschiedene Teile dieser breiten Absorptionsbänder zweifellos nicht von derselben Intensität sind, und weil wir das

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet. Akad. förhandl. p. 549. 1889; Physikalische Revue 1. p. 606. 1892.

2) H. Rubens und E. Aschkinass, Wied. Ann. 64. p. 584. 1898.

3) O. Lummer und E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 221. 1899.

Spectrum bei den spectrobolometrischen Untersuchungen nicht als vollständig rein voraussetzen können, lässt sich die von einer Kohlensäureschicht von beliebiger Dicke ausgeübte Absorption nicht scharf ermitteln. Um die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtendicke zu bestimmen, sind deswegen directe Versuche mit Wärmequellen von verschiedenen Temperaturen wünschenswert, und ist Hr. J. Koch im hiesigen physikalischen Institut mit derartigen Versuchen beschäftigt. Von den Resultaten dieser Untersuchung, über die Hr. Koch selbst Bericht erstatten wird, soll nur hervorgehoben werden,

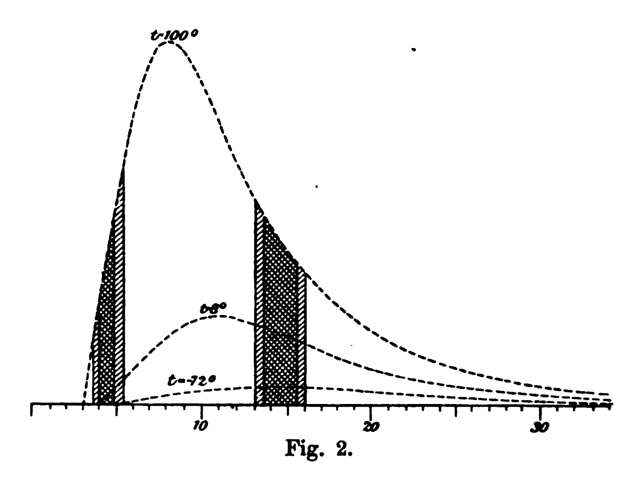


Fig. 2.

dass von der Strahlung eines schwarzen Körpers von 100° ca. 10 Proc. von einer Kohlensäureschicht von 30 cm Länge bei 780 mm Druck absorbirt wird, und dass, wenn der Druck auf $^2/_3$ reducirt wird, die Absorption sich nur unbedeutend — höchstens mit 0,4 Proc. der Gesamtstrahlung — ändert. Eine Schicht von 30 cm Länge hat also die Absorption der Strahlung einer Wärmequelle von 100° beinahe vollständig bewirkt. Aus diesen Untersuchungen und Berechnungen geht klar hervor: erstens, dass höchstens ca. 16 Proc. von der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure absorbirt werden, und zweitens, dass die Gesamtabsorption sehr wenig von den Veränderungen in dem atmosphärischen Kohlensäuregehalt abhängig ist, solange nämlich dieser nicht kleiner als 0,2 des jetzt vorhandenen ist.

4. Um die Absorption der Sonnenstrahlung durch den atmosphärischen Wasserdampf zu berechnen, habe ich die von mir während des Sommers 1896 ausgeführten Beobachtungen auf Teneriffa über die Sonnenstrahlung in verschiedenen Höhen über dem Meere benutzt.[1]) Folgende kleine Tabelle enthält die Hauptresultate dieser Beobachtungen, wobei die Sonnenstrahlung in g/Cal. pro Minute und cm^2 und die atmosphärische Schichtendicke in verticaler Richtung bei 760 mm Druck als Einheit genommen ist.

Tabelle 1.

Beobachtungslokale	Guimar	Cañada	Pico de Teide
Höhe über dem Meere	360 m	2125 m	3683 m
Barometerdruck	734 mm	597 mm	493 mm
Wasserschicht	2,6 cm	1,2 cm	0,7 cm
Schichtendicke 1	1,39	1,51	1,54
„ 2	1,17	1,33	1,37
„ 3	1,03	1,20	1,24
„ 4	0,92	1,09	1,14
„ 5	0,82	1,00	1,05
„ 6	0,73	—	0,97

Wir sehen aus dieser Tabelle — was übrigens schon früher bekannt war —, dass die Sonnenstrahlung, die durch ein und dieselbe Schichtendicke gegangen ist, nicht von derselben Stärke ist, indem die Strahlung von den niederen Schichten der Atmosphäre, die reicher an Staub und Wasserdampf sind, stärker absorbirt wird. Ueber die Verteilung des atmosphärischen Staubes in verschiedenen Höhen über dem Meere wissen wir sehr wenig, gewiss nimmt aber der Staubgehalt stark mit der Höhe ab, und gleichzeitig werden die Partikelchen kleiner. Die Annahme scheint deswegen nicht allzu kühn, dass die Einwirkung des Staubes auf den zwei höchsten Stationen, der Cañada und dem Pic, bei derselben Schichtendicke annähernd gleich sei, und dass der Unterschied in der Absorption *hauptsächlich* durch den Wasserdampf be-

---

1) Die Beobachtungsresultate findet der Leser vollständig in Acta Reg. Soc. Upsal. 1900: Intensité de la radiation solaire à différentes altitudes, recherches faites à Ténériffe 1895/96.

dingt sei. Wenn wir unter dieser Annahme die von dem Wasserdampf herrührende Absorption der Sonnenstrahlung berechnen, werden wir wenigstens eine obere Grenze dieser Grösse finden.

Der Wasserdampfgehalt über dem Pic und über der Cañada lässt sich leider nur approximativ mit Hülfe der Gleichung von Hann berechnen.[1]) Ich habe dabei gefunden, dass der condensirte Wasserdampf über dem Pic eine Wasserschicht von 0,7 cm Dicke bilden würde und über der Cañada eine Schicht von 1,2 cm Dicke (vgl. Tab. 1). Aus diesen Beobachtungen und Berechnungen ergiebt sich folgende kleine Tabelle. Die totale, von der Strahlung durchgangene Wasserschicht $(l_1 + l_2)/2$ in cm, die Absorption $J_2 - J_1$, die durch die Wasserschicht $l_2 - l_1$ bewirkt wird, und der Transmissionscoefficient p, berechnet durch die Gleichung

$$J_2 = J_1 \, p^{l_2 - l_1},$$

sind in dieser zusammengestellt.

Tabelle 2.

Absorbirende Wasserschicht $l_2 - l_1$	Durchgedrungene Wasserschicht $\frac{l_1 + l_2}{2}$	Absorption $J_2 - J_1$	Transmissions-coefficient p
1,1 − 1,5 = 0,4	1,3	1,54 − 1,51 = 0,03	0,952
2,2 − 3,0 = 0,8	2,6	1,37 − 1,33 = 0,04	0,964
3,3 − 4,5 = 1,2	3,9	1,24 − 1,20 = 0,04	0,973
4,4 − 6,0 = 1,6	5,2	1,14 − 1,09 = 0,05	0,972
5,5 − 7,5 = 2,0	6,5	1,05 − 1,00 = 0,05	0,976

Diese Resultate lassen sich jetzt einigermaassen durch die Beobachtungen von Schukewitsch in Pawlowsk[2]) controliren. Hr. Schukewitsch hat in einer Tabelle Mittelwerte seiner Beobachtungen bei verschiedener Feuchtigkeit zusammengestellt. Aus dieser Tabelle erlaube ich mir folgenden kleinen Auszug anzuführen, der die zuverlässigsten Resultate enthält, indem ich Beobachtungen bei Sonnenhöhen von niedriger als 15° und bei einem Feuchtigkeitsdruck von grösser als 13 mm ausgeschlossen habe.

1) J. Hann, Meteorol. Zeitschr. **11.** p. 194. 1894.
2) J. Schukewitsch, Rep. für Meteorol. **17.** Nr. 5. 1894.

Tabelle 3.

Sonnen-höhe	Schichten-dicke	Feuchtigkeit in mm Druck						
		1	2—3	4—5	6—7	8—9	10—11	12—13
15°	3,81	1,06	1,00	1,00	0,97	0,95	0,98	—
18	3,20	1,15	1,11	1,07	0.09	1,04	0,98	—
24	2,50	1,30	1,23	1,20	1,19	1,17	1,13	1,03
30	2,00	1,37	1,32	1,27	1,29	1,21	1,24	1,19
40	1,56	—	1,40	1,32	1,29	1,28	1,38	1,26
45	1,42	—	1,40	1,36	1,34	1,33	1,29	1,27

Mittels der Gleichung von Hann habe ich auch hier den bei den verschiedenen Beobachtungen vorhanden gefundenen Gehalt des Wasserdampfes berechnet und danach den Transmissionscoefficienten p aus je zwei aufeinander folgenden Beobachtungen, J_1 und J_2, bei derselben Sonnenhöhe ermittelt. Dabei ist also angenommen, dass verschiedener Staubgehalt nicht wesentlich die Zusammensetzung der Sonnenstrahlung ändert. Die auf diese Weise erhaltenen 32 Werte der Transmissionscoefficienten habe ich in sechs Gruppen verteilt und Mittelwerte berechnet. Die kleine Tab. 4 enthält die so erhaltenen Werte der Transmissionscoefficienten p für die entsprechenden Werte der totalen durchstrahlten Wasserschicht ω:

Tabelle 4.

ω	1,5	2,5	3,8	5,3	7,1	9,7
p	0,961	0,978	0,989	0,991	0,981	0,973

Med. 0,984 (für 3,8–9,7)

Wenn wir durch die ersterwähnten Berechnungen eine obere Grenze für die Absorption des Wasserdampfes erhalten, finden wir dagegen durch diese eine untere Grenze dieser Grösse, denn in der Regel kommt nach Regen der grösste Feuchtigkeitsgehalt vor und der Staubgehalt ist dann am kleinsten.

Man sieht auch, dass die perturbirenden Einflüsse (von atmosphärischem Staub etc. herrührend) trotz der grossen Anzahl Werte, aus denen p hier ermittelt ist, sich doch geltend machen, denn p muss notwendig mit wachsendem ω zunehmen. Uebrigens ist die Uebereinstimmung zwischen Tab. 2 und Tab. 4 ziemlich gut.

Ueber die Absorption in der ersten Wasserdampfschicht lässt sich aber auf Grund dieser Untersuchungen kein Urteil bilden. Eine Schätzung dieser Absorption ist jedoch möglich und zwar durch spectrobolometrische Untersuchungen des ultraroten Spectrums.

Während des Winters 1899/1900 hatte ich Gelegenheit, mehrmals das ultrarote Spectrum bei verschiedenen niedrigen Temperaturen durchzumustern. Ich benutzte dazu ein Prisma von Steinsalz und den Apparat für continuirliche photo-

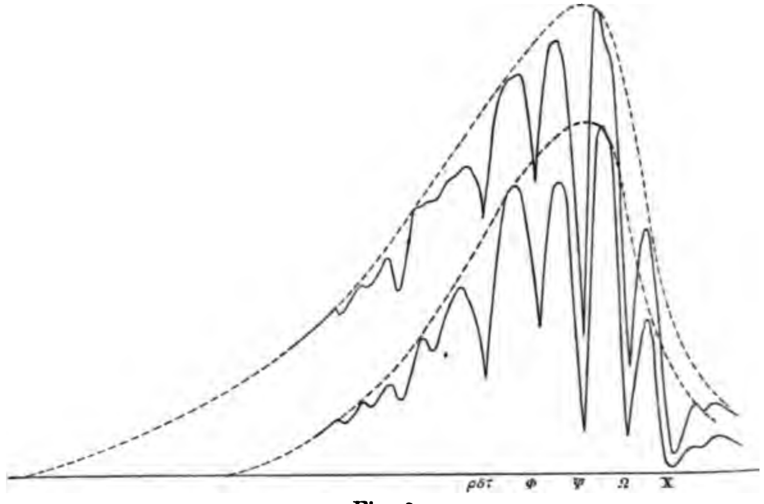


Fig. 3.

graphische Registrirung des ultraroten Spectrums, den ich schon an anderer Stelle beschrieben habe.[1]) Die niedrigste Temperatur, -15°, wurde am 10. Februar beobachtet. Der Feuchtigkeitsdruck war 1,3 mm. Die meisten von den grossen Absorptionsstreifen in dem ultraroten Spectrum, besonders diejenigen, welche Langley mit $\varrho\sigma\tau$, Φ, Ψ, X und Y bezeichnet hat, waren damals bedeutend reducirt, was also zeigt, dass dieselben wirklich von dem Wasserdampf herrühren. Am 24. März wurden mehrere vollständige Aufzeichnungen des Spectrums erhalten. Die vorstehende Fig. 3 giebt

1) K. Ångström, Acta Reg. Soc. Upsal. 1895; Physical Review 3. p. 137. 1895.

eine treue Copie derselben, die von 11 Uhr 40 Min. bis 11 Uhr 55 Min. Vormittags und von 5 Uhr 17 Min. bis 5 Uhr 25 Min. Nachmittags aufgenommen wurden. Gleichzeitig wurden auch Bestimmungen der absoluten Wärmestrahlung mit dem elektrischen Compensationspyrheliometer[1]) ausgeführt.

Diese Bestimmungen, sowie diejenigen der Temperatur etc., die mir Hr. Prof. Hildebrandsson gütigst aus dem Journal des Meteorol. Observatoriums zur Verfügung gestellt hat, findet man nachstehend zusammengestellt:

	12^h Mittags	5^h Nachm.
Luftdruck	762,8	758,7
Temperatur	+ 0,4°	+ 1,2°
Feuchtigkeit	3,3 mm (70 %)	3,7 mm (73 %)
Wind	S.S.W.	S.W.
	$11^h\ 50^m$ Vorm.	$5^h\ 20^m$ Nachm.
Wärmestrahlung	1,320	0,627 g/Cal. pro Min. u. cm²

Das Verhältnis der Wärmestrahlung um 11 Uhr 50 Min. zu der um 5 Uhr 20 Min. ist 2,12 nach den absoluten Bestimmungen, 2,05 nach der Registrirung; die Uebereinstimmung also sehr gut.

Aus diesen zwei Curven wurde die Energiecurve für die Strahlung ausserhalb der Atmosphäre berechnet, und aus dieser wieder die Curve für die Sonnenhöhen 32° und 5° 40′ unter Annahme einer gleichmässigen Absorption. Diese zwei Curven sind durch punktirte Linien in Fig. 3 angegeben. Der Unterschied zwischen den zwei Curven für dieselbe Sonnenhöhe rührt wohl hauptsächlich von der Absorption des Wasserdampfes her und beträgt ca. 15 bez. 27 Proc. der Gesamtstrahlung, zwischen den Wellenlängen 0,3 und 4 μ. Diese müssen als Minimalwerte der Absorption des atmosphärischen Wasserdampfes betrachtet werden, denn die Teile des Sonnenspectrums von grösseren Wellenlängen als $\lambda = 4\mu$ sind dabei nicht berücksichtigt worden. Wenn wir annehmen dürfen, dass diese Teile des Spectrums in der Strahlung ausserhalb der Atmosphäre nicht fehlen, muss die Absorption der Sonnenstrahlung durch Wasserdampf noch um ca. 5 Proc. vermehrt werden.

1) K. Ångström, Wied. Ann. 67. p. 633. 1899.

Fig. 4 giebt eine Darstellung der Absorption der Sonnenstrahlung durch Wasserdampf, wie wir dieselbe jetzt gefunden haben. Die Strahlung ausserhalb der Atmosphäre ist gleich 100 angenommen, die Ordinaten sind der Stärke der Strahlung, die Abscissen den durchstrahlten Wasserdampfschichten (in Centimetern Wasser) proportional. Die punktirten Linien (*s*) beziehen sich auf die Bestimmungen von Schukewitsch, die voll ausgezogenen Linien (*a*) auf die vom Verfasser ausgeführten, die mit × bezeichneten Punkte sind durch die spectrobolometrischen Bestimmungen erhalten. Die zwei oberen Curven sind bei Annahme der kleinsten möglichen Absorption

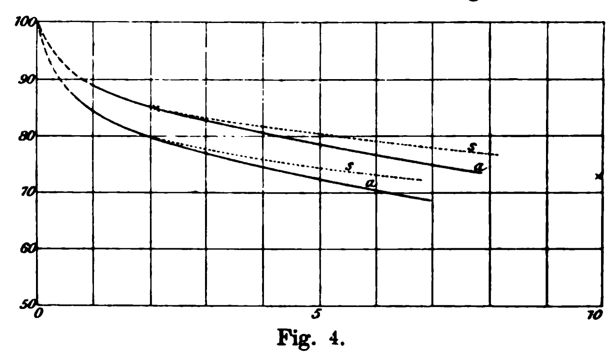


Fig. 4.

in den ersten Wasserdampfschichten, die zwei unteren bei Annahme der grössten möglichen Absorption in diesen Schichten erhalten.

Dass die Erdstrahlung von dem atmosphärischen Wasserdampf kräftig absorbirt wird, ist schon bekannt. Dass diese Absorption sich auch auf die grössten Wellenlängen erstreckt, geht aus den Arbeiten von Rubens und Aschkinass hervor.[1]) Quantitative Bestimmungen der Absorption von Wasserdampfschichten verschiedener Dicke, bez. Wärmequellen von niedriger Temperatur, liegen, soviel ich weiss, noch nicht vor.

5. Hr. Arrhenius hat in einigen Arbeiten[2]) den Einfluss des atmosphärischen Kohlensäuregehaltes auf die Absorption der Erdstrahlung behandelt, indem er auf Grund der bekannten Arbeiten von Langley über die Absorption der

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **67.** p. 598. 1899.

2) S. Arrhenius, Bihang till K. S. Vet. Akad. Handlinger **22.** Afd. 1. 1896; Phil. Mag. (5) **41.** p. 237. 1896.

eine treue Copie derselben, die von 11 Uhr 40 Min. bis 11 Uhr 55 Min. Vormittags und von 5 Uhr 17 Min. bis 5 Uhr 25 Min. Nachmittags aufgenommen wurden. Gleichzeitig wurden auch Bestimmungen der absoluten Wärmestrahlung mit dem elektrischen Compensationspyrheliometer[1]) ausgeführt.

Diese Bestimmungen, sowie diejenigen der Temperatur etc., die mir Hr. Prof. Hildebrandsson gütigst aus dem Journal des Meteorol. Observatoriums zur Verfügung gestellt hat, findet man nachstehend zusammengestellt:

	12^h Mittags	5^h Nachm.
Luftdruck	762,8	758,7
Temperatur	+ 0,4°	+ 1,2°
Feuchtigkeit	3,3 mm (70 %)	3,7 mm (73 %)
Wind	S.S.W.	S.W.
	$11^h\ 50^m$ Vorm.	$5^h\ 20^m$ Nachm.
Wärmestrahlung	1,320	0,627 g/Cal. pro Min. u. cm^2

Das Verhältnis der Wärmestrahlung um 11 Uhr 50 Min. zu der um 5 Uhr 20 Min. ist 2,12 nach den absoluten Bestimmungen, 2,05 nach der Registrirung; die Uebereinstimmung also sehr gut.

Aus diesen zwei Curven wurde die Energiecurve für die Strahlung ausserhalb der Atmosphäre berechnet, und aus dieser wieder die Curve für die Sonnenhöhen 32° und 5° 40′ unter Annahme einer gleichmässigen Absorption. Diese zwei Curven sind durch punktirte Linien in Fig. 3 angegeben. Der Unterschied zwischen den zwei Curven für dieselbe Sonnenhöhe rührt wohl hauptsächlich von der Absorption des Wasserdampfes her und beträgt ca. 15 bez. 27 Proc. der Gesamtstrahlung, zwischen den Wellenlängen 0,3 und 4 μ. Diese müssen als Minimalwerte der Absorption des atmosphärischen Wasserdampfes betrachtet werden, denn die Teile des Sonnenspectrums von grösseren Wellenlängen als $\lambda = 4\mu$ sind dabei nicht berücksichtigt worden. Wenn wir annehmen dürfen, dass diese Teile des Spectrums in der Strahlung ausserhalb der Atmosphäre nicht fehlen, muss die Absorption der Sonnenstrahlung durch Wasserdampf noch um ca. 5 Proc. vermehrt werden.

1) K. Ångström, Wied. Ann. **67**. p. 633. 1899.

tativ mit dem Kohlensäuregehalt sehr wenig, solange nämlich derselbe nicht weniger als 20 Proc. des vorhandenen beträgt. Die hauptsächliche Veränderung, die durch eine Verminderung des atmosphärischen Kohlensäuregehaltes bewirkt wird, ist die, dass die von der Kohlensäure ausgeübte Absorption (ca. 16 Proc. der Erdstrahlung) erst durch eine dickere atmosphärische Schicht vollendet wird, und dass so die Wärme ein wenig mehr in der Atmosphäre verteilt wird.

Erst nachdem diese kleine Abhandlung schon fertig geschrieben war, habe ich die grosse Arbeit: „Atmospheric Radiation“ von Frank W. Very erhalten.[1]) Trotzdem in dieser wertvollen Arbeit in ausführlicher Weise dieselben Fragen wie hier behandelt werden, hoffe ich doch, dass auch diese Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Absorption nicht ganz ohne Interesse sein werden.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., October 1900.

1) W. Very, U. S. Departement of Agriculture, Bulletin G. 1900.

(Eingegangen 26. October 1900.)

Mondstrahlung[1]) die Absorptionscoefficienten der Kohlensäure in verschiedenen Spectralgebieten berechnet hat. Im allgemeinen kann eine solche Berechnung, wie ich schon gesagt (vgl. p. 723—724), der Unreinheit des Spectrums wegen nur ziemlich unsichere Resultate geben, und die Schwierigkeiten vermehren sich noch bedeutend, wenn Absorptionsbänder von zwei verschiedenen Elementen, hier Wasserdampf und Kohlensäure, sich übereinander lagern und es also auf die Trennung der beiden ankommt. In diesem Falle ist aber eine Behandlung des Beobachtungsmateriales, wie es Hr. Arrhenius versucht hat, nicht erlaubt. Hr. Langley war nämlich der Schwäche der Mondstrahlung zufolge genötigt, mit grosser Breite der Spaltöffnung und des Bolometerbandes zu arbeiten und deswegen war zweifellos sein Spectrum sehr unrein. Man kann daher nicht erwarten, dass die Resultate, die Hr. Arrhenius erhalten hat, mit den zuverlässigen directen Bestimmungen übereinstimmen werden. Während durch diese nur drei Streifen, von denen zwei von grosser Schärfe, gefunden worden sind, findet Hr. Arrhenius für die Kohlensäure eine Absorption, die über den grössten Teil des ultraroten Spectrums verbreitet ist. Dass unter diesen Umständen die Berechnung der quantitativen Werte der Absorption sehr fehlerhaft ausfallen muss, ist ziemlich klar. Die Erdatmosphäre würde nach Hrn. Arrhenius, auch wenn sie möglichst trocken ist, ca. 60 Proc. der Erdstrahlung zurückhalten und zwar infolge der Kohlensäureabsorption, die Veränderungen in der Absorption würden colossal mit dem Kohlensäuregehalt variiren und eine genügend grosse Kohlensäureschicht würde sogar die Erdstrahlung vollständig absorbiren.[2]) Hr. Arrhenius glaubt auch in diesen Variationen eine Ursache der Eiszeit gefunden zu haben. Näher auf diese Theorie, die weiter von Hrn. Ekholm entwickelt wurde[3]), einzugehen, scheint uns nach dem Angeführten nicht nötig.

Unter keinen Umständen dürfte die durch die Kohlensäure bewirkte Absorption der Erdstrahlung 16 Proc. übersteigen, und die Grösse dieser Absorption ändert sich quanti-

---

1) S. P. Langley, Mem. of the Nat. Academy 4. 9th mem. 1890.

2) Vgl. die Tabelle l. c. p. 26, bez. p. 251.

3) N. Eckholm, Die Zeitschrift „Ymer“ 1899.

solche 30 bis 50 g schwere Stücke ergaben, auf ihre Dichte hin untersucht, im Mittel den Wert 1,56; jedoch wichen die einzelnen Resultate bis zu 10 Proc. voneinander ab.[1])

Die endgültigen Versuche zur Bestimmung der Dichte der festen Kohlensäure wurden aber mit Kohlensäureschnee, der in gebräuchlicher Weise gewonnen war, in folgender Weise angestellt: Ein Vacuummantelgefäss von einem inneren Durchmesser von 4 cm und einer inneren Länge von 35 cm war in Cubikcentimeter geteilt. Um die Parallaxe zu vermeiden, waren die Teilstriche um den ganzen Umfang des Gefässes ausgezogen. Das Gefäss wurde zunächst etwa bis zur Hälfte mit Aether gefüllt, der dann mit Kohlensäure gesättigt und etwas unter[2]) -79^0 abgekühlt wurde. Nachdem Gewicht und Volumen des Aethers in dem an eine Waage gehängten Gefässe bestimmt waren, wurde feste Kohlensäure in dasselbe eingefüllt und zwar so viel, dass der Aether sie eben noch deckte. Durch eine zweite Bestimmung von Volumen und Gewicht waren dann die zur Bestimmung der Dichte nötigen Daten gegeben. Die Teilung des Gefässes war durch Auswägen mit Wasser geaicht.

Gelegenheit eines Vorlesungsexperimentes (vgl. Naturwissenschaftl. Wochenschrift 15. p. 14. 1900) beobachtete. Allerdings waren die grössten derselben nur etwa 2 mm lang, sodass ich über ihre Form nichts Genaueres angeben kann.

1) Die Schwierigkeit liegt in der Volumenbestimmung. Die gebräuchlichen Methoden sind wegen der fortwährenden Verdampfung ohne weiteres nicht anwendbar. Ich drückte die Stücke mittels einer Glasplatte in ein Gefäss mit eben geschliffenem Rande, das vorher mit kleinen, unter sich gleichgrossen Schrotkörnern gestrichen gefüllt war. Hierbei stört das sich entwickelnde Gas nicht, da es zwischen den Schrotkörnern ungehindert entweicht. Vor und nach dieser Volumenbestimmung wurde das Stück auf einer Schnellwaage gewogen. Der ganze Versuch dauerte keine Minute, sodass der schwer vermeidliche Reifüberzug nur dünn und zu vernachlässigen war.

2) Letzteres um die Bildung von Gasblasen in der Flüssigkeit während des Versuches, der immerhin mehrere Minuten dauerte, zu verhüten. Es wurde zunächst der Aether durch Einbringen von fester Kohlensäure auf -79^0 gekühlt, dann noch etwas feste Kohlensäure nachgefüllt und nun das Gefäss an eine Wasserluftpumpe angeschlossen. Nach etwa einer Minute, und zwar ehe alle feste Kohlensäure verdampft war, wurde das Gefäss wieder von der Luftpumpe abgenommen und war nun zum Versuch fertig.

Es wurden 6 Messungen ausgeführt; ihre Resultate waren:

1,532
1,512
1,515
1,548
1,531
1,521

1,53 im Mittel.

Zur Controle wurde die Dichte von einigen Salzen auf analoge Weise, also in ihren wässerigen gesättigten Lösungen bestimmt. So ergab z. B. Kalialaun 1,76 und 1,72 statt 1,71 bis 1,75[1]); Ammoniumsulfat 1,74 statt 1,75 bis 1,77.[1])

Das so gewonnene Resultat stimmt also mit dem auf directem Wege an der festen Kohlensäure erhaltenem überein, soweit die grossen Versuchsfehler der vorigen Methode überhaupt einen Vergleich zulassen. Immerhin ist es vielleicht kein Zufall, dass der zuerst (p. 734) angegebene Wert etwas grösser ist. Dort war die Kohlensäure durch Sublimiren gereinigt; hier dagegen wurde sie in gebräuchlicher Weise beim Ausströmen der flüssigen aus den käuflichen Cylindern erhalten, war also weniger rein. Die Beimischungen (vgl. p. 742) bestehen, abgesehen von schwer condensirbaren Gasen, die hier nicht in Betracht kommen, überwiegend aus Wasser; sie werden also die Werte für die Dichte etwas verkleinern.

Die Dichte der flüssigen Kohlensäure von + 25° bis – 57° bei dem jeweiligen Drucke ihres gesättigten Dampfes.

Die ersten Angaben über die Dichte der flüssigen Kohlensäure finden sich bei Thilorier.[2]) Derselbe giebt folgende Werte an:

bei	+ 30°	0,60
„	0°	0,83
„	– 20°	0,90

Diese Zahlen liessen schon die ausserordentliche Grösse der thermischen Ausdehnung erkennen, sind aber nur Näherungswerte.

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Tabellen.
2) Thilorier, Ann. de chim. et phys. (2) **60.** p. 427. 1835.

Faraday, der sich im Jahre 1823 eingehend mit der Verflüssigung von Gasen beschäftigte und bei einer Anzahl derselben die Dichte mit Glasschwimmern maass, macht über die der Kohlensäure keine Angaben.

Andréeff[1]) versucht die Dichte der flüssigen Kohlensäure dadurch zu bestimmen, dass er das Volumen (die Höhe) einer bestimmten, in eine Glasröhre eingeschlossenen Menge von flüssiger Kohlensäure misst. Er nimmt dabei an, dass sich die Dichte des gesättigten Dampfes über der Flüssigkeit nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze ändere, was ja keineswegs der Fall ist. Die Werte, die übrigens untereinander gut übereinstimmen, sind also zu gross.

Ferner haben Cailletet und Mathias[2]) sorgfältige Messungen der Dichte der flüssigen Kohlensäure nach der Methode der communicirenden Röhren angestellt. Diese Versuche erstrecken sich schon über ein grösseres Temperaturgebiet; unter 0° jedoch nur bis — 34°, da als Vergleichsflüssigkeit Quecksilber in Contact mit der flüssigen Kohlensäure benutzt wurde, und dieses ja bei — 39° bereits erstarrt. Die einzelnen Versuchsresultate stimmen nicht so gut untereinander überein, wie diejenigen von Andréeff.[3]) Vielleicht ist der Grund hierfür darin zu suchen, dass das Quecksilber in Berührung mit condensirter oder auch nur comprimirter Kohlensäure einen grossen Teil seiner Beweglichkeit verliert. Wenigstens scheiterten Vorversuche, die ich nach der Methode der communicirenden Röhren (mit einem die beiden Flüssigkeiten trennenden Gasraum) anstellte, an diesem Umstande. Die Schwimmermethode verwerfen Cailletet und Mathias, weil dieselbe „nur Näherungswerte" liefern und zwar „zu grosse[4]) wegen der Compression der Kugeln".

Schliesslich hat Amagat[5]) die Dichte der flüssigen Kohlensäure von 0° aufwärts untersucht und die Messungen, die in der Nähe des kritischen Punktes sehr schwierig werden, bis dicht an denselben ausgedehnt.

1) E. Andréeff, Lieb. Ann. **110.** p. 1. 1859.
2) L. Cailletet u. E. Mathias, Journ. de phys. (2) **5.** p. 549. 1886.
3) Vgl. die Curven auf Fig. 3.
4) Ist wohl ein Druckfehler; die definitiven Resultate sind zu klein.
5) Amagat, Compt. rend. **114.** p. 1093. 1892.

Das Gebiet tieferer Temperaturen blieb bisher unerforscht. Ich stellte mir nun die Aufgabe, diese Messungen bis zum Erstarrungspunkt der Kohlensäure hinab fortzusetzen und so die oben genannten Untersuchungen zu ergänzen. Ich griff hierbei auf die Schwimmermethode zurück. Zwar ist die von Cailletet und Mathias hervorgehobene Fehlerquelle vorhanden; da die Schwimmermethode aber auf der anderen Seite den Vorzug einer sehr grossen Empfindlichkeit[1]) hat, so schien es mir der Mühe wert, zu untersuchen, wie gross bei passend gewählten Verhältnissen diese Fehler sein würden.

Bei Anfertigung der Schwimmer wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass dieselben annähernd die Form von Kreiscylindern erhielten. Zu diesem Zwecke wurden aus einer grossen Menge Glasröhrchen solche herausgesucht, deren Querschnitt möglichst kreisförmig[2]) war. Der Durchmesser derselben betrug 2—3 mm, die Wandstärke 0,15—0,30 mm. Letztere wurde so gross gewählt, als es das erforderliche specifische Gewicht[3]) der Schwimmer erlaubte. Eine kleine Kugel massiven Glases am unteren Ende der etwa 5 cm langen Schwimmer sicherte denselben eine stabile Verticalstellung (Fig. 1).

Fig. 1.

Vier derselben, die eine relativ geringe Wandstärke (von 0,18—0,20 mm) hatten, und bei denen die Abweichungen des Querschnittes von der Kreisform 1 Proc. erreichten, wurden zunächst zur Ermittelung der Compressibilität derartiger Schwimmer benutzt. Ein hinreichend weites starkwandiges Glasrohr wurde mit destillirtem Wasser gefüllt und, nachdem die vier Schwimmer hineingebracht waren, an eine Cailletet'sche Pumpe angeschlossen. Das Glasrohr befand sich in einem grossen Wasserbade, das die Durchsicht gestattete. Da die Compressibilität des Wassers bekannt ist, kann man durch

---

1) In einer so leicht beweglichen Flüssigkeit wie es die flüssige Kohlensäure, zumal bei Zimmertemperatur, ist, ist eine Aenderung der Dichte um 0,01 Proc. selbst mit so kleinen Schwimmern, wie ich sie verwendete, leicht zu beobachten.

2) Die Abweichungen betrugen im Maximum etwa 1 Proc.

3) Darunter soll der Quotient: Gewicht durch Volumen verstanden sein.

Compressionsversuche die Compressibilität der Schwimmer ermitteln.

Hat man Wasser von constanter Temperatur, das unter 1 Atm. Druck das specifische Gewicht s_w hat und einen Schwimmer, der bei derselben Temperatur und 1 Atm. Druck das specifische Gewicht s_s hat, so wird, wenn $s_s > s_w$, bei einer passenden Druckvermehrung Δp der Schwimmer gerade schweben. Dann ist

$$s_s(1 + \beta_s \cdot \Delta p) = s_w(1 + \beta_w \cdot \Delta p),$$

wenn β_s die Compressibilität des Schwimmers und β_w die des Wassers bedeutet. Hieraus folgt

$$\beta_s = \frac{s_w(1 + \beta_w \cdot \Delta p) - s_s}{\Delta p}.$$

Die specifischen Gewichte der vier Schwimmer waren 0,9984, 0,9986, 0,9994, 0,9997. Versuchstemperatur = 21,6°, $s_w = 0,9979$, $\beta_w = 0,000045$.

	s_s	Δp	$\beta_s \cdot 10^6$
Schwimmer I	0,9984	17	19
„ II	0,9986	24	17
„ III	0,9994	52	15
„ IV	0,9997	66	18

In der zweiten Columne befinden sich die beobachteten Drucke, in der dritten die daraus berechneten Compressibilitäten. Es war also β_s etwa gleich 0,002 Proc. pro 1 Atm. Damit war bewiesen, dass der Einfluss der Compression bei den von mir verwendeten Schwimmern zwar nicht vernachlässigt werden durfte, aber doch so klein war, dass eine rohe Correctur genügte. Dieselbe ist von derselben Grössenordnung, wie die für die thermische Ausdehnung, die für 1° gleich 0,0025 Proc. gesetzt wurde.

Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 2). Aus dem aufrecht stehenden Stahlcylinder C, der käufliche condensirte Kohlensäure enthielt, gelangte diese im gasförmigen Zustande in ein starkwandiges Kupferrohr TT, das mit Chlorcalcium und zwei dichten ca. 7 cm langen Glaswollestopfen gefüllt war. Die Länge des Rohres betrug 50, sein Durchmesser 2 cm. Hinter der Trockenröhre hatte die Leitung ein **T**-Stück, an

welches einerseits ein Manometer[1]), andererseits das Glasrohr, in dem die Kohlensäure verflüssigt werden sollte, angeschlossen war. Das Glasrohr hatte 4,2 mm inneren Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke. Dasselbe war zu $^2/_3$ seiner Länge von einem Alkoholbade umgeben, dass sich seinerseits in einem cylindrischen Vacuummantelgefässe befand. Der Alkohol wurde durch einen Rührer (der in der Figur ausgelassen ist) in lebhafter Bewegung erhalten. Das Badgefäss hatte einen Deckel

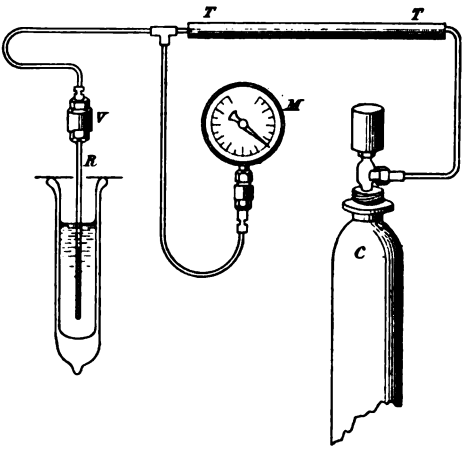


Fig. 2.

aus passend geschnittenen Cartonblättern. Zur Messung der Temperatur des Bades diente ein Toluolthermometer[2]), dessen Angaben mit einem Thermometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verglichen, auf 0,1—0,2° zuverlässig waren.

Der Gang einer einzelnen Untersuchung, die also jedesmal bestimmen sollte, bei welcher Temperatur die flüssige Kohlensäure das specifische Gewicht eines bestimmten Schwimmers habe, war folgender: Zunächst wurde das Glasrohr *R* mit trockener (gasförmiger) Kohlensäure gefüllt und ein oder zwei Schwimmer in dasselbe eingebracht. Nachdem andererseits durch langsames Oeffnen des Ventils von *C* ebenfalls die Zuleitung mit Kohlensäure gefüllt war, wurde die Verbindungs-

1) Hydraulic Manometer von Schäffer u. Budenberg; 17,5 cm Durchmesser, für 0 bis 100 Atm.; Fehler nach Angabe der Firma kleiner als 1 Proc.

2) Von Richter, Berlin, Thurmstr. 4.

schraube *V* angezogen. Weiter wurde der Rührer in Thätigkeit gesetzt, der Alkohol mittels fester Kohlensäure auf die gewünschte Temperatur gebracht. Sodann wurde das Ventil von *C* langsam geöffnet. Zur Controle, dass das Einströmen der Kohlensäure nur ganz langsam erfolgte, dienten die Angaben des Manometers.[1]) Sobald ein hinreichender Druck erreicht und eine passende[2]) Menge von flüssiger Kohlensäure sich in dem Glasrohr angesammelt hatte, wurde das Ventil von *C* geschlossen.

Während des eigentlichen Versuches wurde die Temperatur des Bades möglichst langsam mehrere Male hintereinander um einige Zehntelgrade gesteigert und gesenkt und dann jedesmal beim Sinken und Steigen des Schwimmers die Temperatur abgelesen. Das Mittel der beobachteten Temperaturen ist die gesuchte.

Die so erhaltenen Resultate finden sich in der folgenden Tabelle vereinigt:

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
+ 24,3°	0,7202	− 14,7°	1,0051
22,4	0,7395	26,9	1,0626
19,7	0,7740	37,4	1,1054
16,4	0,8061	48,6	1,1503
9,3	0,8661	57,5	1,1809
+ 0,1	0,9255		

1) Um ein reines Destillat zu erhalten, war es von Wichtigkeit, dass das Durchströmen durch die Trockenröhre möglichst langsam erfolgte. Nun steht aber die Oeffnung eines solchen Ventils (Arborventil) durchaus in keinem quantitativ angebbaren Zusammenhange mit der Drehung desselben. Auch das Geräusch des durch das Ventil strömenden Gases giebt keine hinreichenden Anhaltspunkte. Dieser Uebelstand wurde durch das Manometer beseitigt, das eine sichere Controle der Geschwindigkeit des Gaszuflusses ermöglichte.

2) Es ist darauf zu achten, dass der Meniscus der flüssigen Kohlensäure mindestens einige Centimeter tiefer steht als der des Bades. Ist dies nämlich nicht der Fall, so hat die aus dem Bade herausragende Säule von flüssiger Kohlensäure eventuell eine erheblich höhere Temperatur als das Bad selbst. Der Druck über der Flüssigkeit entspricht dann natürlich dieser höheren Temperatur und man erhält wegen der sehr grossen Compressibilität der flüssigen Kohlensäure erheblich zu grosse Werte für ihre Dichte.

Die auf Fig. 3 ausgezogene Curve, die die geringen Unregelmässigkeiten der einzelnen Beobachtungen ausgleicht, ergiebt (nach dem Original) folgende Werte, die für den Gebrauch bequemer liegen:

Temperatur	Dichte	Differenz pro 1°
+ 30°	(0,598)	(0,0470)
+ 20	0,772	(0,0108)
+ 10	0,860	0,00735
0	0,925	0,00602
– 10	0,981	0,00525
– 20	1,031	0,00468
– 30	1,075	0,00422
– 40	1,116	0,00392
– 50	1,154	0,00374
– 60	1,191	0,00367

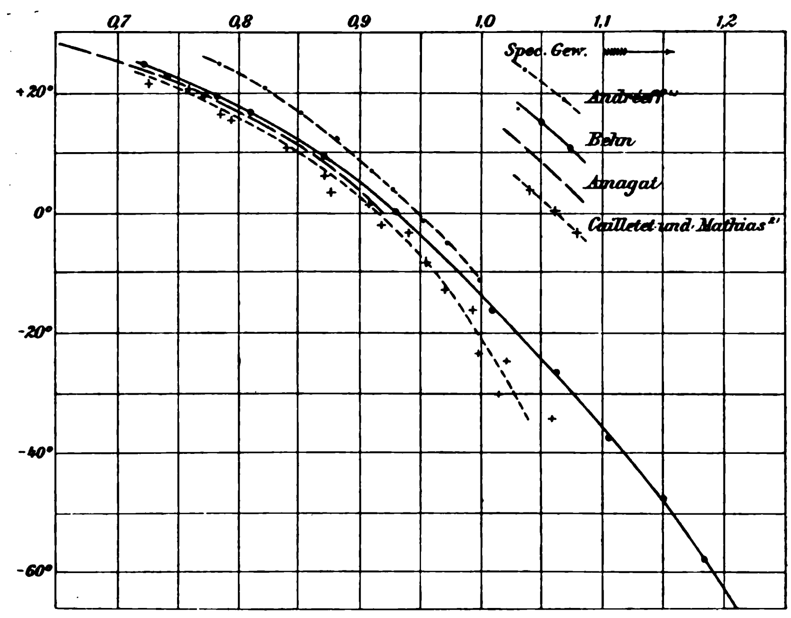


Fig. 3.[3])

1) Jede zweite Beobachtung markirt.

2) Die punktirte Curve ist nicht nach der von den Verfassern gegebenen Formel ausgezogen.

3) Da die Curve stark verkleinert und ungenau reproducirt ist, giebt sie nur einen Ueberblick. Die Zahlenwerte entnehme man aus der Tabelle.

Die Zahlen in der dritten Columne geben die (absolute) Abnahme der Dichte bei einer Erwärmung um 1°. Dieselbe ist schon beim Erstarrungspunkt etwa so gross wie die der Gase und wächst zuerst langsam, dann immer schneller je mehr sich die Temperatur der kritischen nähert, bei welcher sie ja unendlich wird. Die eingeklammerten Werte, an die sich die meinigen gut anschliessen, sind der citirten Arbeit von Amagat entnommen. Bei — 57,5°, dem letzten beobachteten Werte, ist die Flüssigkeit bereits unterkühlt.

Die erhaltenen Werte, deren Fehler wesentlich in der Temperaturmessung liegen und wenige Tausendstel wohl nicht überschreiten, sind, wie zu erwarten war, kleiner als die von Andréeff. Leider giebt dieser die seinen Rechnungen zu Grunde liegenden Werte nicht in extenso an. Man würde sonst seine Resultate nach Cailletet und Mathias' oder Amagat's Werten für die Dichte des gesättigten Kohlensäuredampfes corrigiren können. Nimmt man an, dass sein Versuchsröhrchen bei 0°. zur Hälfte mit Flüssigkeit und zur Hälfte mit Dampf gefüllt gewesen sei, so ergiebt eine Ueberschlagsrechnung, dass er bei dieser Temperatur einen Fehler von etwa 2,5 Proc. machen musste. Jedenfalls nehmen mit sinkender Temperatur die Fehler ab, weil ja die Menge des im Röhrchen vorhandenen Dampfes abnimmt: Die Convergenz seiner Curve mit der meinigen, ist demnach als eine qualitative Bestätigung anzusehen. Die hier gewonnenen Zahlen sind grösser als diejenigen von Cailletet und Mathias, besonders bei tieferen Temperaturen. Mit denen von Amagat stimmen sie auf etwa 0,5 Proc. überein.

Die käufliche flüssige Kohlensäure ist ja allerdings keineswegs rein. Die Beimischungen bestehen der Hauptsache nach aus flüchtigeren Gasen und Wasser.[1]) Bevor ich den Kohlensäurecylinder für die Versuche in Gebrauch nahm, liess ich längere Zeit langsam Gas aus demselben ausströmen. So entfernt man die flüchtigeren Beimischungen fast voll-

1) Vgl. Simon Thomas, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 6. p. 239. 1900.

ständig[1]) (l. c.). Ein Rückstand von Wasser war in dem von mir benutzten Stahlcylinder nicht vorhanden. Das in der flüssigen Kohlensäure gelöste Wasser beträgt nur etwa 0,1 Proc. (l. c.). So konnte man bei den von mir benutzten Vorsichtsmaassregeln auf ein merklich reines Destillat rechnen. In der That hinterliess die Kohlensäure im Versuchsröhrchen keinen mit blossem Auge wahrnehmbaren Rest.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., October 1900.

1) Das bestätigten auch die Angaben des Manometers bei den Versuchen.

(Eingegangen 25. October 1900.)

9. *Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge in Inductionsapparaten;* *von K. R. Johnson.*

(Fortsetzung von p. 488.)

Elektrolytische Erscheinungen im secundären Kreise.

Ehe ich zur Fortsetzung der Behandlung der Funkenentladungen im secundären Kreise gehe, sei es mir gestattet, zuerst die elektrolytischen Erscheinungen in demselben etwas näher zu besprechen. Die elektrolytischen Wirkungen im secundären Stromkreise werden in den meisten ausführlichen Lehrbühern der Physik beschrieben, und zwar sind die dabei berufenen Thatsachen richtig und im allgemeinen ist dagegen nichts einzuwenden. Nur in einem Falle sind die Beobachtungen unvollständig, und dieser Fall ist um so wichtiger, als er zu nicht stichhaltigen Schlussfolgerungen geführt hat. Beim Einschalten eines Voltameters im secundären Stromkreise erhielt man Knallgas an den beiden Elektroden und davon wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass der erste inducirte Strom Sauerstoff an der einen und Wasserstoff an der anderen Elektrode entwickelte, und dass der zweite, entgegengesetzt gerichtete Strom Wasserstoff an der ersten, Sauerstoff an der letzten Elektrode lieferte, und demzufolge sollte somit Knallgas an jeder Elektrode durch die gegenseitige Wirkung der beiden Ströme entwickelt werden.[1]) Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht stichhaltig, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Wenn man Wollaston'sche Spitzenelektroden benutzt, d. h. in Glas eingeschmolzene Platindrähte, von denen nur die

---

1) Vgl. A Wüllner, Experimentalphysik 4. p. 869. 1875; Jamin u. Bouty, Cours de Physique IV, 2, p. 234. 1883.

Endquerschnitte nackt geliefert worden sind, und das Schliessen und Unterbrechen mit der Hand bewerkstelligt wird, so *beobachtet man zwar beim Unterbrechen mehrere Gasbläschen, die von jeder Elektrode aufsteigen; beim Schliessen aber kann man dagegen keine Gasentwickelung wahrnehmen.* Dies ist ja ein vorzüglicher Beweis, dass die elektrolytische Zerteilung des Wassers nur von der Wellenbewegung des zweiten Stromes herrührt, und dass der beim Schliessen inducirte Strom keine chemische Zersetzung (wenigstens keine unmittelbar wahrnehmbare) hervorbringt.

Zuerst wurde bei meinem Versuche ein Ruhmkorff'sches Inductorium benutzt und die Elektroden bestanden aus feinen Platindrähten, von denen etwa 6 mm aus dem umgeschmolzenen Glasrohre hervorragten. Die Elektroden wurden in schwefelsaurem Wasser eingetaucht und durch einfaches Schliessen und Oeffnen mit der Hand wurde die Unthätigkeit des beim Schliessen inducirten Stromes festgestellt.

Demnächst wurde der dem Inductorium zugehörige Unterbrecher benutzt und es ergab sich dabei eine Gasentwickelung, die hauptsächlich am unteren Teile der freien Drähte stattfand. Die Platindrähte wurden dann dicht an dem Glase abgefeilt und die entwickelten Gase wurden in Röhren von etwa 2 mm innerem Durchmesser aufgenommen. Die dabei in den Röhren erhaltenen Gase hatten ihre Volumina im Verhältnis von etwa 2:1, wodurch ich zu der irrtümlichen Schlussfolgerung, dass das eine Gas Wasserstoff, das andere Sauerstoff sein sollte, geführt wurde. Jedoch wurde ich bald des Fehlers überführt, denn beim Trockenwerden der Platinspitze explodirte das Gas und es wurde nur ein kleiner Ueberrest von Gas oben im Rohre zurückgeliefert. Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde der oberste Teil des Rohres losgerissen. Ferner wurde statt des angesäuerten Wassers eine Lösung von Calciumnitrat und Zucker als Elektrolyte benutzt. Schwarz gefärbte Partikeln, die dabei in geringer Menge in der Flüssigkeit an den Elektroden wahrgenommen wurden, schienen dabei eine Abscheidung der Kohle vom Zucker anzudeuten. Bei Verwendung verhältnismässig starken Primärstromes erschienen kleine Fünkchen an beiden Elektroden; bei Abschwächung des Stromes verschwanden die

Fünkchen an einer Elektrode und bei noch schwächerem Strom auch an der anderen. Wenn die Zerteilung bis zum Trockenwerden einer Elektrode fortgesetzt wurde, so traten die Fünkchen wieder auf, und zugleich wurde ein Rauch entwickelt, der sich am unteren Rande des Rohres zu einem grauen Belag verdichtete. Die Erscheinungen waren somit zum Teil denjenigen ähnlich, die von den Herren Koch und Wüllner[1]) bei constantem Strom beobachtet wurden.

Der Gang des Foucault'schen Unterbrechers wurde von den elektrolytischen Erscheinungen im secundären Kreise, besonders bei grösserer primärer Stromstärke, sehr beeinträchtigt, was durch einen abwechselnd beschleunigten und verzögerten Gang desselben erkannt wurde. Dieses Betragen war ja nicht unerwartet, da die Elektroden der einen Elektrode des Wehnelt'schen Unterbrechers ähnlich sind.

Da die Zerteilung der Elektrolyte offenbar den Schwingungen des beim Oeffnen inducirten Stromes zugeschrieben werden muss, so lag die Vermutung nahe, dass die entwickelten Gasmengen von den Schwingungen auf dieselbe Weise wie die maximale Funkenlänge im secundären Kreise abhängen würden, d. h. dass sie der Quadratwurzel aus der Capacität des primären Condensators umgekehrt proportional sein sollten, jedoch unter der Voraussetzung, dass diese Capacität über die zum Unterdrücken des primären Oeffnungsfunkens nötige Capacität variirt wird. Das früher benutzte Ruhmkorff'sche Inductorium konnte bei einem solchen Versuche nicht verwendet werden, weil es einen allzu grossen Condensator, der jedoch zum Unterdrücken des Oeffnungsfunkens nicht hinreichte, führte. Wegen dieser Uebelstände des Ruhmkorff'schen wurde ein Kohl'sches Inductorium von 20 cm Funkenlänge mit einem Condensator von etwa 0,35 Mikrof. bei dem folgenden Versuche benutzt. Das Unterbrechen wurde unabhängig vom Primärstrom bewerkstelligt, indem ein ∩-förmig gebogener Platindraht, dessen Enden in zwei Quecksilbernäpfchen eintauchten, an dem Foucault'schen Unterbrecher des Ruhmkorff isolirt befestigt wurde, und somit den primären Stromkreis des Kohl'schen Inductoriums abwechselnd schloss und

1) K. R. Koch u. A. Wüllner, Wied. Ann. 45. p. 759. 1892.

öffnete, als der Foucault'sche Unterbrecher von dem Strome des Ruhmkorff'schen getrieben wurde. Die secundäre Spule des letzteren war dabei kurz geschlossen.

Bei Benutzung der dem Inductorium beigelegten Capacität von 0,35 Mikrof. ergab sich im ersten Rohre 2,12 ccm Gas und im zweiten 1,19 ccm. Eine gebogene mit pyrogallussaurem Natron gefüllte Pipette wurde in die Röhren eingesteckt, und der Sauerstoff wurde dabei absorbirt. Im ersten Rohre wurde die Gasmenge von 2,12 ccm zu 1,44 ccm und im zweiten von 1,19 ccm zu 0,81 ccm vermindert, und diese Zahlen bestätigen die Ansicht, dass die Gase aus äquivalenten Mengen Sauerstoff und Wasserstoff bestehen. Beim Umkehren des Batteriestromes ergab sich an der ersten Elektrode 1,42 ccm Gas, wovon 0,50 ccm Sauerstoff von pyrogallussaurem Natron absorbirt wurde, und an der zweiten 0,45 ccm, wovon 0,17 ccm absorbirt wurde. Die Röhre wurde nach Ablesen der Volumina in etwas kälteres Wasser gebracht und der rückständige Wasserstoff daher bei etwas niedrigerer Temperatur gemessen, was wahrscheinlich eine kleine Vergrösserung der erhaltenen Sauerstoffvolumina bewirkt hat. Eine Wiederholung dieser Messungen hielt ich jedoch überflüssig, weil die obigen Beobachtungen ja nur die älteren bestätigen.

Die Verschiedenheit der Gasmengen an den beiden Elektroden rührt von einer Asymmetrie des Inductors her, indem die gegenseitige Induction die äusseren Windungen schwächer als die inneren beeinflusst. Von der Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Gasmengen von der Richtung des primären Stromes findet man, dass diese Verschiedenheit der Gasmengen durch Einschalten eines passenden Widerstandes im primären Kreise eliminirt werden kann. Die Dämpfung wird dadurch im primären Kreise vergrössert, und der Stromstärke im primären wird daher wahrscheinlich eine andere örtliche Variation erteilt. Die örtliche Verteilung der Ströme in den beiden Kreisen wird jedoch nicht in der theoretischen Darstellung berücksichtigt, und wir wollen deswegen auf dieselbe nicht näher eingehen.

Die beim Variiren der primären Capacität erhaltenen Knallgasvolumina sind wie folgt:

Capacität des primären Condensators in Mikrof.			$i_0 = 3,2$ Amp.		$i_0 = 4,5$ Amp.	
	Zeit der Entwickelung von 0,93 ccm Knallgas	$\frac{t}{\sqrt{C_1}}$	Zeit der Entwickelung von 0,93 ccm Knallgas	$\frac{t}{\sqrt{C_1}}$	Zeit der Entwickelung von 0,93 ccm Knallgas	$\frac{t}{\sqrt{C_1}}$
0,35	24′ 50″	41,8	20′ 40″	39,7	15′ 50″	30,4
0,75	—	—	36 30	42,0	27 20	31,6
1,05	—	—	46 —	44,9	34 30	33,6
1,35	49 40	42,5	52 35	45,1	37 —	31,8
1,75	—	—	60 30	45,8	44 50	33,1
2,35	—	—	64 15	41,8	46 20	30,2

Das entwickelte Knallgas wurde in einem Rohre bis zum Teilstriche 1,4 angesammelt und der obere, nicht graduirte Teil des Rohres war etwa 0,33 ccm. Da die Gasentwickelung bei einem bestimmten Volumen stets unterbrochen wurde, so ist das Zahlenverhältnis von dem Volumen unabhängig. Der Quotient $t/\sqrt{C_1}$ zeigt sich ja ziemlich constant, was selbstverständlich *die umgekehrte Proportionalität zwischen der pro Zeiteinheit entwickelten Gasmenge und der Quadratwurzel aus der Capacität beweist.*

Die Erscheinungen beim Inductorium sind somit denjenigen bei der Holtz'schen Maschine und der sogenannten elektrostatischen Entladungen ganz ähnlich; in beiden Fällen wird Knallgas bei den Spitzenelektroden entwickelt, jedoch beim Inductorium in weit grösserer Menge. Die Entladungen sind ja auch in beiden Fällen einander ganz ähnlich und sind schon früher miteinander verglichen worden. Die Abhängigkeit der elektrostatischen Entladungen von der zeitlichen Aenderung des Entladungsfeldes habe ich schon gemäss der Jaumann'schen Entladungsbedingung besprochen.[1]) Diese Abhängigkeit kann zwar nicht bezweifelt werden; jedoch darf man wohl den mathematischen Ausdruck, welcher von Hrn. Jaumann dieser Abhängigkeit erteilt worden ist, als unsicher betrachten. Wahrscheinlich muss derselbe etwas modificirt werden. Diesen Gegenstand hoffe ich gelegentlich ein anderes Mal zu besprechen.

1) K. R. Johnson, Ann. d. Phys. **3.** p. 461. 1900.

(Eingegangen 23. October 1900.)

10. *Ueber das Wirkungsgesetz der inneren Kräfte eines Körpers;*
von Henrik Petrini.

Wenn ein homogener Körper als ein Continuum angesehen wird, dessen Elemente sich gegenseitig anziehen, so muss das Wirkungsgesetz dieser Kraft gewissen Bedingungen unterworfen sein, auf dass die Anziehung zweier benachbarten endlichen Teile des Körpers nicht unendlich gross werde, und zwar muss die Kraft, wenn ihr Potential von der Form

$$V = d\,T\,d\,T'\,\varphi(r)$$

ist, wo $d\,T$ und $d\,T'$ die Volumina der betrachteten Elemente sind und r ihr Abstand, die Bedingung erfüllen

$$\int\limits_0^a \varphi(r)\,r^2\,d\,r = \text{einer endlichen Grösse},$$

wenn a eine beliebige positive Quantität bezeichnet.

Berechnen wir nämlich die Componente F_x längs der x-Axe der Anziehung, welche die beiden Häften eines durch einen Querschnitt zerlegten Cylinders aufeinander ausüben, so finden wir, wenn die x-Axe parallel der Axe des Cylinders ist,

$$F_x = -\int\!\!\int d\,T\,d\,T'\,\frac{\partial\,\varphi(r)}{\partial\,x},$$

wo die Integrationen sich über je eine Hälfte erstrecken. Setzen wir

$$d\,T = d\,w\,d\,x\,,\quad d\,T' = d\,w'\,d\,\xi,\quad r = \sqrt{(x-\xi)^2 + r_1^2}\,,$$

so wird, wenn die Höhe des Cylinders mit $2\,a$ bezeichnet wird,

$$F_x = -\int d\,w'\int d\,w\int\limits_{-a}^{0} d\,\xi\int\limits_0^a \frac{\partial\,\varphi}{\partial\,x}\,d\,x = \int d\,w'\int d\,w\int\limits_{-a}^{0}[\varphi(r_0) - \varphi(r_a)]\,d\,\xi,$$

$$r_0 = \sqrt{\xi^2 + r_1^2}\,,\quad r_a = \sqrt{(a-\xi)^2 + r_1^2}\,.$$

Nehmen wir an, dass $\varphi > 0$ ist und nur unendlich werden kann für $r = 0$, so ist derjenige Teil von F_x, welcher sich auf $\varphi(r_a)$ bezieht, endlich. Wir werden zunächst das Integral

$$J = \int_{-a}^{0} \varphi(r_0)\, d\xi = \int_{0}^{a} \varphi(r_0)\, d\xi = \int_{0}^{r_1} \varphi(r_0)\, d\xi + \int_{r_1}^{a} \varphi(r_0)\, d\xi = J_1 + J_2$$

$$J_1 = \int_{0}^{r_1} \varphi(r_0)\, d\xi = \varphi(r_0^{(m)}) \cdot r_1$$

betrachten, wo $r_0^{(m)}$ ein Mittelwert von r_0 ist. Da $0 \leqq \xi^{(m)} \leqq r_1$ ist, so muss $r_1 < r_0^{(m)} < r_1\sqrt{2}$ sein. Wir wollen jetzt von $\varphi(r)$ die Annahme machen, dass für β' endlich und > 1

$$\lim_{r=0} \frac{\varphi(\beta' r)}{\varphi(r)} = \beta > 0$$

ist. Folglich kann geschrieben werden

$$J_1 = \varphi(r_1) r_1 \varkappa, \quad \lim \varkappa \text{ endlich und } > 0.$$

Eine zweite Bedingung wollen wir auf $\varphi(r)$ legen und annehmen, dass $r'^2 \varphi(r') / r^2 \varphi(r)$ unterhalb einer endlichen Grenze γ sei, wenn $r' > r$ ist.

$$J_2 = \int_{r_1}^{a} r_0^2 \varphi(r_0) \cdot \frac{d\xi}{r_0^2} < r_1^2 \varphi(r_1) \gamma \int_{r_1}^{a} \frac{d\xi}{r_0^2} < r_1^2 \varphi(r_1) \gamma \int_{r_1}^{a} \frac{d\xi}{\xi^2} < r_1 \varphi(r_1) \gamma,$$

$$\because J = r_1 \varphi(r_1) \cdot \lambda,$$

wo λ endlich und von Null verschieden ist;

$$\because \int dw' \int dw \cdot J = \lambda' \int dw' \int dv \int_{0}^{r} r_1^2 \varphi(r_1)\, dr_1,$$

wo λ' ein Mittelwert von λ ist. Dieses Resultat erhält man, wenn man in das Element dw' ein polares Coordinatensystem (r, v) legt und beachtet, dass r_1 der Abstand der Elemente dw und dw' ist.

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass dieser Ausdruck endlich sei, ist folglich, dass das Integral

$$P = \int_{0}^{a} r^2 \varphi(r)\, dr$$

endlich ist, a endlich > 0.

Bei dem Beweise dieses Satzes haben wir über die Function $\varphi(r)$ zwei Annahmen gemacht. Die erste dieser Annahmen ist eine notwendige. Denn es sei λ positiv und so gross gewählt, dass

$$\lim_{r=0} r^{\lambda} \varphi(r) = 0$$

ist. Folglich wird für $\beta' > 1$

$$(\beta' r)^{\lambda} \varphi(\beta' r) > r^{\lambda} \varphi(r),$$

$$\because 1 > \frac{\varphi(\beta' r)}{\varphi(r)} > \frac{1}{\beta'^{\lambda}},$$

also

$$\lim_{r=0} \frac{\varphi(\beta' r)}{\varphi(r)} > 0.$$

Wäre $\varphi(r)$ unendlich gross von so hoher Ordnung, dass es kein endliches λ giebt, so wird F_x unendlich, weil dies schon in dem Falle

$$\varphi(r) = \frac{1}{r^3}$$

eintrifft.

Was die zweite Annahme betrifft, so ist sie nicht notwendig. Denn da F_x endlich wird, wenn dieser Annahme entsprechend $r^2 \varphi(r)$ nicht unendlich klein wird, welches z. B. eintrifft, wenn

$$\varphi(r) = \frac{1}{r^{2+\alpha}}, \quad 0 < \alpha < 1$$

ist, in welchem Falle die Bedingung, dass P endlich sein muss, erfüllt ist, so ist F_x um so mehr mit Sicherheit endlich, wenn $r^2 \varphi(r)$ eine verschwindende Quantität ist, was der Fall sein muss, wenn die zweite Bedingung nicht erfüllt ist. Wir können also ganz allgemein folgenden Satz aussprechen:

Wenn die Elemente eines homogenen, continuirlichen Körpers sich gegenseitig mit einer Kraft anziehen, deren Potential in der Form geschrieben werden kann

$$V = d\,T\,d\,T'\,\varphi(r),$$

so ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass die Anziehung zweier benachbarten endlichen Teile des Körpers eine endliche sei, diejenige, dass das Integral

$$P = \int_0^r r^2 \varphi(r)\,dr$$

endlich sei.

Wenn z. B. φ eine Potenz von r ist, so muss

$$\varphi = \frac{c}{r^{3-\varrho}}, \quad \varrho > 0,$$

also die Kraft

$$F = \frac{c' \, d\,T\, d\,T'}{r^{4-\varrho}}, \quad \varrho > 0$$

sein, wo c und c' endliche positive Grössen bezeichnen.

Hieraus folgt, dass die von Cauchy gemachte Annahme, dass die Molecüle sich umgekehrt wie die fünfte Potenz der Abstände gegenseitig anziehen, nicht auf den Fall continuirlicher Massen ausgedehnt werden kann.

(Eingegangen 11. October 1900.)

11. *Eine neue Entstehungsweise von Klangschlägen; von G. Athanasiades.*

a) Man nimmt zwei offene Lippenpfeifen, welche vermittelst eines Blasebalges einen Klang von derselben Höhe erzeugen, und führt durch das offene Ende einer derselben eine schmale, von oben nach unten gerichtete Gasflamme von 6—8 cm Länge ein. Dringt die Flamme 2—4 cm ins Rohr hinein, so beginnt die Erscheinung der Klangschläge (Battements), welche um so häufiger werden, je tiefer die Flamme in das Rohr eindringt (Fig. 1).

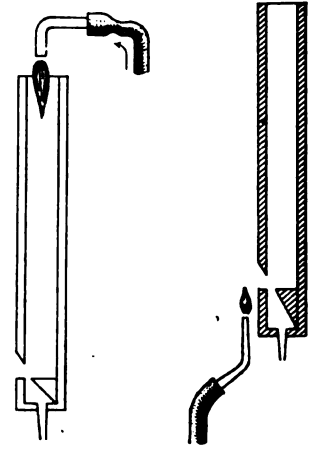


Fig. 1. Fig. 2.

b) Noch auf eine andere Weise kann man Klangschläge durch die Flamme erzeugen. Man bringt dieselbe senkrecht ausserhalb des einen Rohres sehr nahe an dessen Oeffnung, aber unterhalb des unteren Randes, und sofort fängt die Erzeugung von Klangschlägen an (Fig. 2).

Je tiefer von dem unteren Rande abwärts wir die Flamme bringen, desto häufiger werden diese Klangschläge; dieselben werden jedoch nicht hervorgebracht, wenn die Flamme oberhalb der Rohröffnung gestellt wird.

(Eingegangen 14. October 1900.)

12. *Das Telegraphon; von V. Poulsen.*

Nachstehend werde ich das Princip und die Einrichtung meiner Erfindung, des Telegraphons, beschreiben:

Auf einem Brett ist ein Stahldraht (Klaviersaite) *AB* gespannt; derselbe hat eine Länge von 1,5 m, einen Durchmesser von 0,5 mm (Fig. 1). Der kleine Elektromagnet *E* kann auf dem Draht *AB* hingleiten und, wie in Fig. 2 gezeigt, umfasst der eine Pol, *P*, desselben diesen Draht. Der Eisenkern des

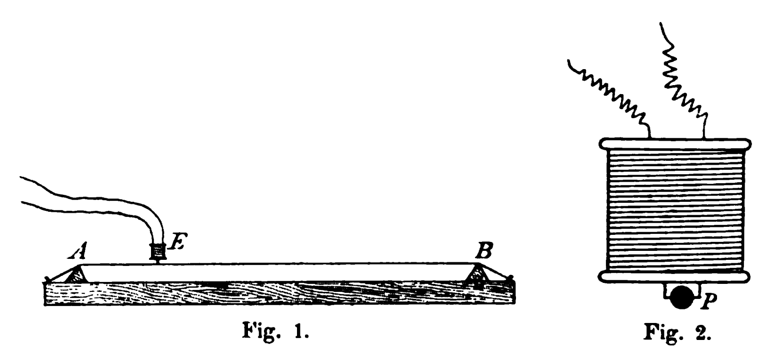


Fig. 1. Fig. 2.

Elektromagneten *E* besteht aus einem Stückchen weichen, ausgeglühten Eisendraht, ungefähr 8 mm lang und ungefähr 0,75 mm dick.

Es wird vorausgesetzt, dass *AB* magnetisch rein ist oder doch in solcher Weise magnetisirt, dass bei der Bewegung von *E* auf dem Drahte *AB* in *E* keinerlei Ströme inducirt werden. *E* wird entweder direct oder mittels Transformators mit einem Mikrophon nebst dazu gehörender Batterie verbunden. Wenn nunmehr, während *E* mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 m auf *AB* hingleitet, in das Mikrophon hineingesprochen wird, werden die durch das Gespräch erzeugten Ströme in der von *P* ausgehenden magnetisirenden Kraft denen entsprechende Variationen hervorrufen, und zwar so, dass die verschiedenen Teile von *AB* mit verschiedener Kraft magnetisirt werden.

Nachher wird *E* anstatt mit der Sprechleitung mit einem Telephon verbunden und in ganz derselben Weise wie vorher auf dem Draht *AB* hingeführt; das Telephon wird dann wiederholen, was früher in das Mikrophon hineingesprochen worden ist. Es ist somit infolge der grossen Coercitivkraft des Stahles eine Art von magnetischer Wellenschrift in *AB* zurückgeblieben, eine dem Gespräch entsprechende sinusoidale Permanenz. Bei der Wiedergabe des Gespräches wirkt das System *AB—E* wie eine elektromagnetische Maschine, deren Wechselströme im Telephon in Schall umgewandelt werden. Wird *E* mit einer Batterie verbunden und von *A* bis nach *B* geführt, so wird, unter dem Einfluss der im Verhältnis zur Intensität der Schallschrift starken constanten Magnetisirung, die Schallschrift ausgewischt.

AB wird zu kurz sein, um viele Worte aufzunehmen. Um grössere Capacität zu erreichen, wird eine Klaviersaite von grosser Länge um einen Cylinder fest gewickelt, und zwar so, dass dieselbe einem feinen Gewinde folge. Mit der Cylinderaxe parallel ist eine Stange angebracht, auf welcher eine Büchse gleiten kann; der Elektromagnet steht mit dieser Büchse in Verbindung und umfasst, wenn der Apparat in Wirksamkeit ist, mit einem oder mit beiden Polen (vgl. Fig. 3) den Stahldraht, welcher, während der Rotation, den Elektromagneten und die Büchse der Stange entlang selbst hinschiebt. Wenn der Querschnitt der Klaviersaite ca. 0,75 mm ist, kann die Steigung des Gewindes passend ca. 1 mm sein. Ein solcher Cylinder ist sehr leicht zu handhaben und deshalb auch zwecks Experimente wohl verwendbar.

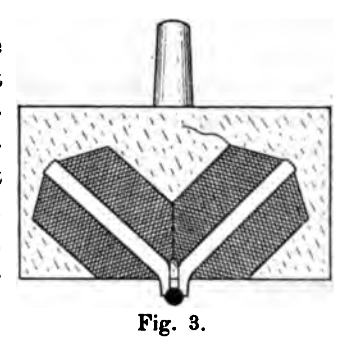


Fig. 3.

Uebrigens darf nicht vergessen werden, dass es bei den verschiedenen Verwendungen des Telegraphonprincipes sowohl im Telephon- als Telegraphenbetrieb besondere Anforderungen gebe, welche nicht nur die Art, die Dimension und das Profil des Schriftbodens bestimmen, sondern auch die Geschwindigkeit sowie die Construction des Elektromagneten oder

Solenoiden und die Einrichtung des Stromlaufes. Hier werde ich auf diese Verhältnisse nicht näher eingehen; dagegen werde ich bei den drei Processen, dem Niederschreiben, der Wiedergabe und dem Auswischen einige Hauptpunkte hervorheben.

Das Niederschreiben geschieht am häufigsten mittels eines polarisirten Elektromagneten; das Vorzeichen und die Grösse der Polarisation dürfen aber nicht willkürlich sein: so lasse man z. B. denselben Elektromagneten, der niederschreiben soll, eine frühere Schallschrift auswischen und dabei gleichzeitig den Schriftboden polarisiren. Während des Niederschreibens wird dann dem Elektromagneten eine Polarisation gegeben, welche derjenigen entgegengesetzt ist, welche derselbe während des Auswischens besass. In dieser Weise wird im Augenblicke der Schriftbildung eine lebhafte Bewegung der Molecularmagneten erzielt; die Susceptibilität scheint in diesem magnetischen *status nascendi* stark anzuwachsen, und die Schrift wird ausserordentlich fein nuancirt. Die Grösse der Polarisation des Schreibmagneten ist in der Regel nur ein kleiner Bruchteil derjenigen des Auswischmagneten. Die entmagnetisirenden Kräfte, welche auf die Schallschrift ihre Wirkung üben, werden um so geringer, je mehr die Polarisation des Schreibmagneten sich daran nähere, die Polarisation des Schriftbodens zu neutralisiren (Fig. 4). Die Coercitivkraft bestimmt die Grösse der Polarisation, welche gerade die Polarisation des Schriftbodens neutralisirt. Hat der Elektromagnet während des Schreibens dieselbe Polarisation wie während des vorausgegangenen Auswischens, so wird die Schrift schwächer. Um den Elektromagneten zu polarisiren, benutzt man entweder einen Elementstrom oder einen permanenten Magneten. Sind die positiven und negativen Curvenstücke eines Wechselstromes von verschiedener Form, so kann auch ihre schrifterzeugende Fähigkeit verschieden sein; daraus erklärt sich die Eigentümlichkeit, dass die Richtung des Primärstromes, bei einer bestimmten Polarisation des Schriftbodens, die Schrift, welche im Secundärlaufe von einem nichtpolarisirten Elektromagneten geschrieben wird, bisweilen beeinflussen kann. Die Ursache dazu muss in einer Ungleichheit in der Weise, auf welche der Widerstand des Mikrophons wächst und in der Weise, auf welche der Widerstand des Mikrophons ab-

nimmt, gesucht werden. Diese Ungleichheit ist vielleicht am grössten, wenn die Beweglichkeit der Kohlenkörperchen gross ist.

Die Wiedergabe des auf dem Cylinder niedergeschriebenen Gespräches (oder Gesanges) scheint so oft wie man es wünscht unternommen werden zu können und zwar ohne Abschwächung der Schrift, und die Klangfarbe der Stimme tritt gut hervor. Selbst wenn die Aufstellung eine so primitive ist wie in Fig. 1, hat die wiedergegebene Rede eine besondere Reinheit und Klarheit ohne lästigen Beilaut. Die späteren Apparate geben

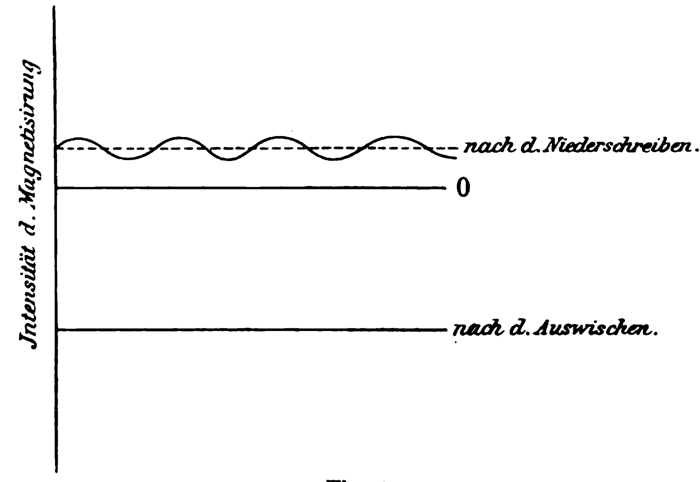


Fig. 4.

nicht nur, was gesprochen und gesungen wird, ausserordentlich correct wieder, sondern auch was in das Mikrophon geflüstert wird; selbst der schwache Laut des Atemzuges kann wiedergegeben werden.

Die Schallschrift wird ausgewischt, wenn sie in ein magnetisches Feld von hinlänglicher Stärke geführt wird; gewöhnlicherweise genügt es, einen Strom aus 2—3 Elementen durch den Schreibmagneten oder einen anderen kleinen Elektromagneten zu leiten, dessen Einfluss der Schriftboden ausgesetzt wird.

Wenn eine Rede oder ähnliches mittels eines nichtpolarisirten Elektromagneten in eine früher aufgezeichnete Schallschrift niedergeschrieben wird, findet in der Regel kein Verwischen statt, sondern dagegen eine Interferenz.

Als Schriftboden sind bislang Klaviersaiten, Stahlbänder, Stahllamellen und Nickeldraht benutzt worden. Für gewöhnliche phonographische Zwecke haben die Stahlbänder eine Dimension von 3 mm × 0,05 mm gehabt. Das Stahlband wird von einer Walze auf eine zweite abgewickelt und die eine Schicht kann auf die vorhergehende direct gelegt werden, ohne ein Verwischen der Schrift zu bewirken, obgleich Versuche erwiesen haben, dass die magnetische Schrift das Band durchdringt; gewöhnlicherweise ist die dünne Luftschicht zwischen den Windungen hinlänglich isolirend. Auf seinem Weg zwischen den Walzen passirt das Band den Schreib-, Hör- und Auswischmagneten. Mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 m wird für ein stundenlanges Gespräch ca. 0,54 *l* Stahl verbraucht. Anstatt des Bandes wird auch eine dünne Klaviersaite benutzt, die von einem Cylinder auf einen zweiten spulenartig gewickelt wird.

In einigen Fällen kann Nickel mit guter Wirkung als Schriftboden benutzt werden; dies stimmt mit der grossen Permanenz für schwache magnetisirende Kräfte, welche A. Abt bei diesem Metall constatirt hat. Da der magnetische Zustand des Nickels von elastischen Einflüssen in hohem Grade abhängig ist, wird es indessen notwendig sein, für eine stabile Anbringung des Nickeldrahtes zu sorgen.

Es ist kaum wahrscheinlich, dass die ganz gewöhnliche Stahlware, welche bisher angewendet worden ist, gerade die für telegraphonische Zwecke best geeignete sei; es ist vielmehr anzunehmen, dass sich bessere Sorten finden werden oder speciell für diese Zwecke hergestellt werden können.

Ich werde mich bei den specifisch phonographischen Verwendungen des telegraphonischen Principes und mit den hiermit in Zusammenhang stehenden constructiven Verschiedenheiten nicht aufhalten. Die nachfolgende Anordnung verdient vielleicht indessen skizzirt zu werden.

Ein langes Stahlband ohne Ende ist um zwei Walzen, die schnell rotiren können, gespannt; das Band wird nun mit einer den Umständen angepassten Geschwindigkeit einer Reihe von Elektromagneten vorübergeführt. Der Elektromagnet *E* schreibt Gespräch, Musik oder ähnliches nieder; die folgenden Elektromagneten, die „Lesemagneten“, übermitteln diese Mit-

teilungen an das Telephon jedes einzelnen Zuhörers; schliesslich gleicht der Auswischmagnet *V* die magnetische Variation des Bandes aus (Fig. 5). Die Zahl der Lesemagneten kann beliebig gross gemacht werden, da die Schrift, wie schon oben erwähnt, durch den Gebrauch nicht abgeschwächt wird.

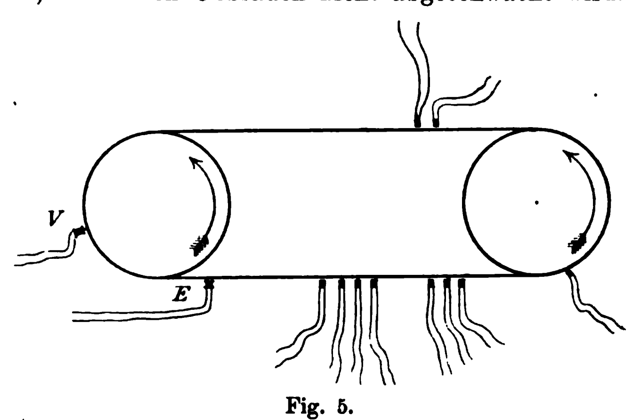


Fig. 5.

Die Verwendung des Telegraphons zur Verstärkung eines Telephongesprächstromes oder ähnliches ist nicht ausgeschlossen (Telephonrelais). Hier soll die von Hrn. Ingenieur E. S. Hagemann vorgeschlagene Anordnung erwähnt werden. Dieses Verstärkungssystem ist, jedenfalls theoretisch, anziehend einfach: ein Cylinder ist mit einer Reihe circulärer Stahlringe versehen, deren Centra in der Cylinderaxe liegen, und welche in Plänen belegen sind, die auf dieser winkelrecht stehen. Der Cylinder rotirt und das Ferngespräch wird mittels eines Schreibmagneten auf den ersten Ring niedergeschrieben; mittels einer Reihe von Lesemagneten, welche auf den ersten Ring gestellt sind, wird das Gespräch den übrigen Ringen zugeführt, welche ihre ganz gleich geförmte Schrift zuerst ihren respectiven Lesemagneten, die in passender Weise miteinander verbunden sind, synchronisch vorüberführen und nachher Auswischmagneten vorüber passiren lassen (Fig. 6). Die correspondirenden Elektromagneten haben die gleiche Signatur.

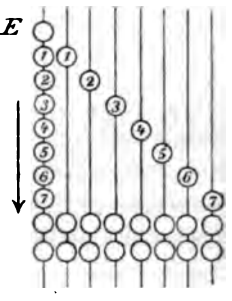


Fig. 6.

Eine von Hrn. Ingenieur P. O. Pedersen erfundene elegante Compensationsmethode gestattet, dass mehrere Gespräche sich derart ineinander mischen, dass sie nachher, jede vereinzelt, reproducirt werden können. Diese Methode lässt sich indessen nicht mit wenigen Worten befriedigend beschreiben und ich enthalte mich deshalb eines eingehenderen Besprechens derselben, um so viel mehr, als Hr. Ingenieur Pedersen möglicherweise späterhin eine Darstellung seiner Erfindung selbst geben werde.

Bei der mit der Entwickelung des Telegraphons verbundenen Arbeit habe ich zuerst in Hrn. Ingenieur P. O. Pedersen, später zugleich in Hrn. Ingenieur E. S. Hagemann vorzügliche Stütze gefunden und diesen beiden Herren bringe ich hiermit meinen besten Dank.

Schliesslich auch meine Danksagungen den verschiedenen Institutionen und Fachleuten im Inlande sowie im Auslande, die dem Telegraphon ihr Interesse erwiesen haben.

Kopenhagen, 13. November 1900.

(Eingegangen 15. November 1900.)

---

13. *Ueber die Grundhypothesen der kinetischen Gastheorie; von Zemplén Győző.*

Es sei mir erlaubt, einige ganz kurze Bemerkungen auf S. H. Burbury's zuletzt erschienene Abhandlung[1]) zu machen, welche unter anderem meine Einwände gegen sein neues gastheoretisches Werk[2]) zu widerlegen sucht.

In der Behandlung meines ersten Einwandes sagt Burbury[3]), er untersuche einen Bewegungszustand der Gasmolecüle, wo $\overline{\sum\lambda}$, d. h. der zeitliche Mittelwert von $\sum\lambda$ gleich Null ist; alle Auseinandersetzungen Burbury's beziehen sich aber auf eine stationäre Bewegung der Molecüle; in diesem Falle darf keine auf sämtliche Molecüle des Gases erstreckte Summe während der Zeit seinen Wert ändern, sie muss daher ihrem Mittelwerte gleich sein: so wird auch[4])

$$X = -\sum_{r=0\ldots 8}\{R(r)\sum_r\lambda\} = \bar{X} = -\sum_{r=0\ldots 8}\{R(r)\overline{\sum_r\lambda}\} = 0,$$

ebenso

$$\sum_{,}(x'-x)\,\varphi\,(r) = \sum_{r=0\ldots 8}\{r\,\varphi\,(r)\overline{\sum_r\lambda}\} = 0,$$

daher auch bei einer solchen Annahme Burbury's

$$X\sum(x'-x)\,\varphi + Y\sum(y'-y)\,\varphi + Z\sum(z'-z)\,\varphi = 0.$$

Von der Richtigkeit der Gleichung

$$\overline{(\sum_1^n\lambda)^2} = \sum_1^n\overline{(\lambda^2)}, \tag{1}$$

(welche Burbury aus folgender Annahme ableitet: für irgend welche Richtungen von $m\,m_1$, $m\,m_2$, ..., $m\,m_{n-1}$ sind alle Richtungen von $m\,m_n$ gleich wahrscheinlich), kann uns übrigens der Burbury'sche Beweis nicht überzeugen, weil, wenn auch

$$(\sum_1^n\lambda)^2 = (\sum_1^{n-1}\lambda)^2 + 2\,\lambda_n\sum_1^{n-1}\lambda + \lambda_n^2 \tag{2}$$

---

1) S. H. Burbury, Ann. d. Phys. **3.** p. 355. 1900; vgl. daselbst auch die Bedeutung der hier benutzten Bezeichnungen.

2) S. H. Burbury, A Treatise on the kinetic theory of gases, 1899, Cambridge, University Press.

3) S. H. Burbury, Ann. d. Phys. **3.** p. 356. 1900.

4) Zemplén Győző, Ann. d. Phys. **3.** p. 408. Gleichung (6).

hieraus noch keineswegs die Gleichung

$$\overline{(\sum_1^n \lambda^2)} = \sum_1^n (\overline{\lambda^2})$$

folgt, denn, wenn man in (2) beiderseits auf die Mittelwerte übergeht, erhält man

$$\overline{(\sum_1^n \lambda)^2} = \overline{(\sum_1^{n-1} \lambda)^2} + \overline{2\lambda_n \sum_1^{n-1} \lambda} + \overline{\lambda_n^2},$$

wo wiederum

$$\overline{2\lambda_n \sum_1^{n-1} \lambda} \quad \text{nicht} \quad = \overline{2\lambda_n}\, \overline{\sum_1^{n-1} \lambda}$$

ist, und daher von Null verschieden sein kann.

Bezüglich des zweiten Einwandes[1]) muss ich hervorheben, dass ich wirklich die Gleichungen

$$(3) \qquad \xi = \bar{\alpha}, \quad \eta = \bar{\beta}, \quad \zeta = \bar{\gamma}$$

beweisen will, und nicht eine „reductio ad absurdum" der Burbury'schen Resultate gebe. Burbury glaubt, dass, weil ξ von der Beschaffenheit der Function φ abhängig ist, in den Gleichungen (3) ein Widerspruch enthalten sei, dann eine von φ abhängige Grösse mit einer von φ unabhängigen nicht gleich sein kann; dies ist aber hier nicht der Fall, weil die Function $f(x, y, z, \alpha, \beta\, \gamma, t)$ und daher auch $\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}$ von der Beschaffenheit der Function φ abhängig sind.[2])

Ich glaube, dass auch die gegen meine Gleichung (11) gemachte Bemerkung Burbury's widerlegbar sei, denn ich definirte[3]) die Function $g(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma, t)\, dx\, dy\, dz\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma$ nicht als eine Wahrscheinlichkeit, sondern einfach als die wirkliche Zahl[4]) derjenigen Molecüle, deren Coordinaten und Geschwindigkeiten zur Zeit t zwischen den Grenzen

---

1) S. H. Burbury, l. c. p. 358.

2) Zemplén Győző, Ann. d. Phys. 2. p. 407, Gleichung (5) und p. 410 Gleichung (8).

3) l. c. p. 410.

4) Dadurch, dass dieselbe ein Bruch, sogar eine unendlich kleine Grösse ist, wird die Richtigkeit dieser Schlüsse nicht beeinträchtigt, denn in den Rechnungen und deren Resultaten kommen nur Integrale derselben vor.

$$x \ldots x + dx, \quad y \ldots y + dy, \quad z \ldots z + dz$$

bez.

$$\alpha \ldots \alpha + d\alpha, \quad \beta \ldots \beta + d\beta, \quad \gamma \ldots \gamma + d\gamma$$

liegen. Meine Gleichung

$$\sum_{\prime} \alpha' \varphi = \int_{a}\int_{b}\int_{c}\int_{\alpha}\int_{\beta}\int_{\gamma}{}_{-\infty}^{+\infty} \alpha g(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma, t)\, \varphi(x + a, y + b, z + c)\, d\alpha\, d\beta\, d\gamma\, da\, db\, dc$$

ist ja um so zu sagen eine Tautologie; was links mit einem $\sum$-Zeichen angedeutet ist, wird rechts durch Integrale ausgedrückt.

Uebrigens kann man sich auch ganz unabhängig von der kinetischen Gastheorie, auf rein hydrodynamischem Wege von der Richtigkeit der Gleichungen

$$(4) \qquad \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z} = \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0,$$

überzeugen, falls ξ, η, ζ die zur Zeit t im Punkte x, y, z herrschenden Strömungsgeschwindigkeitscomponenten bedeuten.

Dann sind nämlich

$$(5) \qquad \frac{\partial \xi}{\partial x}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial z}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial y}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

die nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der sogenannten Deformationsgrössen[1]), daher muss jede der Grössen (5) bei einer stationären Bewegung als Function von x, y, z und t identisch verschwinden, da sonst mit der Zeit eine Aenderung des Bewegungszustandes eintreten würde.

Budapest, 23. October 1900.

1) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik 1. p. 213. 1895.

(Eingegangen 24. October 1900.)

14. *Kritik zweier Sätze des Hrn. W. Wien; von Max Planck.*

Im letzten Heft dieser Annalen hat Hr. W. Wien[1]) einige kritische Betrachtungen zur Theorie der Strahlung schwarzer Körper angestellt, zu denen ich mir hier bezüglich zweier Punkte, in denen meine Ansicht besonders stark von der seinigen abweicht, eine kurze Bemerkung erlauben möchte.

Zunächst das vermeintliche magneto-optische Paradoxon. Hr. Wien hält gegenüber den Darlegungen des Hrn. Brillouin[2]), welche, wie mir scheint, im Wesentlichen mit dem übereinstimmen, was ich selber vor kurzem, ohne von letzterer Arbeit etwas zu wissen, gegen die Existenz des Paradoxons anführte[3]), an der Ansicht fest, dass die magnetische Drehung der Polarisationsebene in einem diathermanen Medium im Widerspruch stehe mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, bez. eine bisher unbekannte Compensation erfordere. Er hat freilich seine frühere Berechnung[4]) der uncompensirten Verwandlung, gegen die allein der Einwand gerichtet sein konnte, vollständig fallen lassen, und zwar ohne ein Wort der Erläuterung dazu zu geben; dafür benutzt er aber, um das Paradoxon nachzuweisen, eine andere Berechnungsart, und auch eine neue Vorrichtung, nämlich die Spiegel S_3[5]), welche dazu bestimmt sind, die von der Fläche $d s_2$ ausgesandten an $d s_1$ vorbeigehenden Strahlen wieder nach $d s_2$ zurückzureflectiren. Allein auch die neue Deduction erweist sich bei näherer Ueberlegung als unzulänglich. Denn einem jeden Strahl, der von den Spiegeln S_3

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 3. p. 530. 1900.

2) M. Brillouin, L'éclairage électrique 15. p. 265. 1898.

3) M. Planck, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 206. 1900.

4) W. Wien, Wied. Ann. 52. p. 143. 1894.

5) W. Wien, Ann. d. Phys. 3. p. 533. 1900. Fig. 2.

herkommend auf ds_2 trifft und dort absorbirt wird, entspricht notwendigerweise auch umgekehrt ein Strahl, der von ds_2 in der Richtung gegen S_3 emittirt wird. Diese Strahlen fallen nun aber nicht etwa auf S_3, sondern sie gehen nach wiederholten Reflexionen zum grossen Teil an S_3 aussen vorbei in den freien Raum hinaus, und dies lässt sich nicht ändern, wie gross auch S_3 genommen werden möge, wenn man nicht abermals eine andere Anordnung ersinnen will. Bei der Wien'schen Betrachtung werden nun die genannten, in den freien Raum hinausgehenden Strahlen gar nicht berücksichtigt, die Rechnung enthält daher eine wesentliche Lücke, und man braucht kein Prophet zu sein, um gerade den vernachlässigten Strahlen die Rolle der von dem zweiten Hauptsatz geforderten Compensation zuzuweisen und somit auch dem neuen Paradoxon die Existenzberechtigung abzusprechen.

Der zweite Punkt betrifft die Frage der Reversibilität der freien Ausbreitung strahlender Energie. Ich habe in meiner elektromagnetischen Theorie irreversibler Strahlungsvorgänge den Satz aufgestellt, und, wie ich meine, auch bewiesen, dass jede Ausbreitung von Strahlung, die nicht mit diffuser Reflexion, Emission, Absorption oder Beugung verbunden ist, sich vollständig reversibel verhält. Hr. Wien führt dagegen einen Vorgang an, bei welchem radiale Strahlung, die sich innerhalb einer spiegelnden Halbkugel R_1 befindet, plötzlich durch Beseitigung der spiegelnden Fläche auf ein grösseres, von der concentrischen Halbkugel R_2 begrenztes Volumen gebracht wird. Dann „wird ein neuer Gleichgewichtszustand hergestellt, bei dem die Strahlung nicht dieselbe Dichte hat, als wenn ds (im Centrum gelegen) mit der ursprünglichen Temperatur gegen R_2 strahlen würde. Es entspricht dies einer Temperaturerniedrigung, für die keine Compensation geleistet ist. Der Vorgang ist also nicht umkehrbar".

Diese Behauptungen sind nicht zutreffend. Denn wenn die Beseitigung von R_1 wirklich plötzlich erfolgt, so behält jedes Strahlenbündel genau seine frühere Intensität bei; nur verteilt die Strahlung sich nicht etwa, wie Hr. Wien anzunehmen scheint, gleichmässig auf den ganzen Radius von R_2, sondern es giebt immer Stellen auf dem Radius, wo überhaupt gar keine

Strahlung nach einer Seite vorhanden ist.. Zu periodisch wiederkehrenden Zeiten ist der zwischen R_1 und R_2 befindliche Raum ganz von Strahlung entblösst, und man hat es stets in der Hand, durch momentanes Vorschieben des Spiegels den Vorgang ohne Arbeitsleistung vollständig rückgängig zu machen. Von einer Temperaturänderung der Strahluug ist also bei diesem Vorgang nicht die Rede.

Auf das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum werde ich sehr bald an anderer Stelle ausführlich zurückkommen.

(Eingegangen 20. November 1900.)

Namenregister zum Jahrgang 1900.

Strahlung nach einer Seite vorhanden ist.. Zu periodisch wiederkehrenden Zeiten ist der zwischen R_1 und R_2 befindliche Raum ganz von Strahlung entblösst, und man hat es stets in der Hand, durch momentanes Vorschieben des Spiegels den Vorgang ohne Arbeitsleistung vollständig rückgängig zu machen. Von einer Temperaturänderung der Strahlung ist also bei diesem Vorgang nicht die Rede.

Auf das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum werde ich sehr bald an anderer Stelle ausführlich zurückkommen.

(Eingegangen 20. November 1900.)

L.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

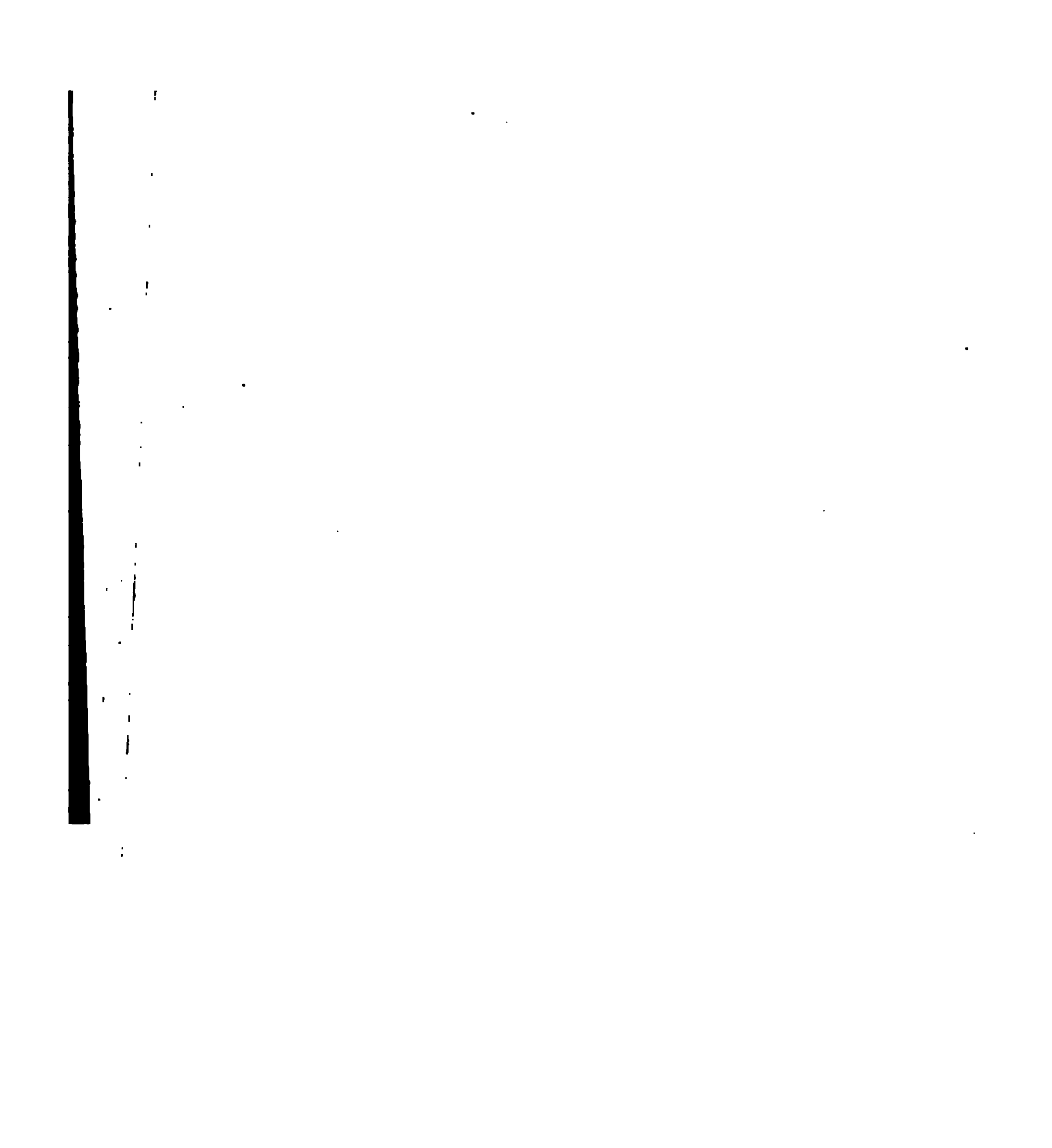
J.

K.

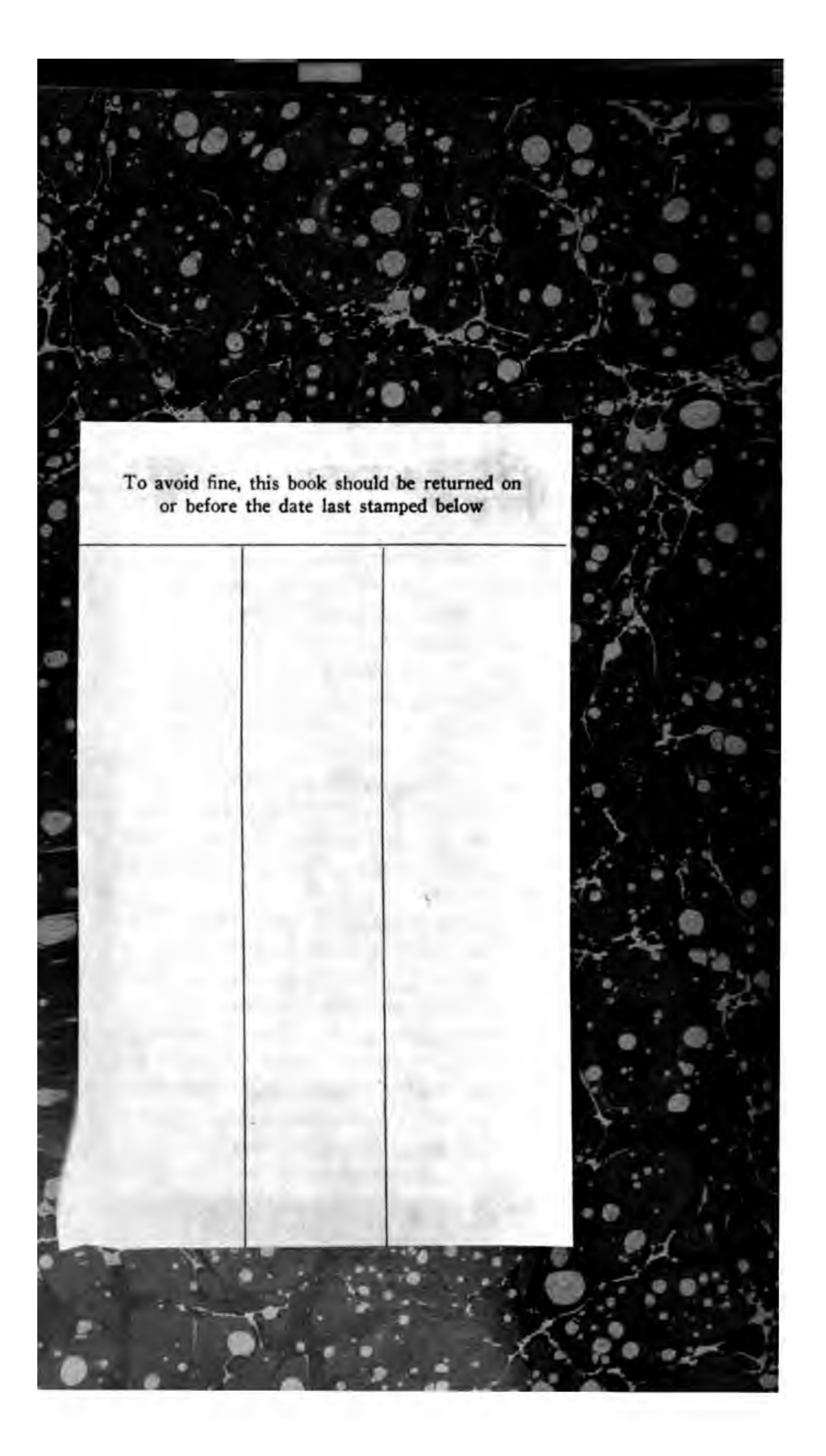
L.

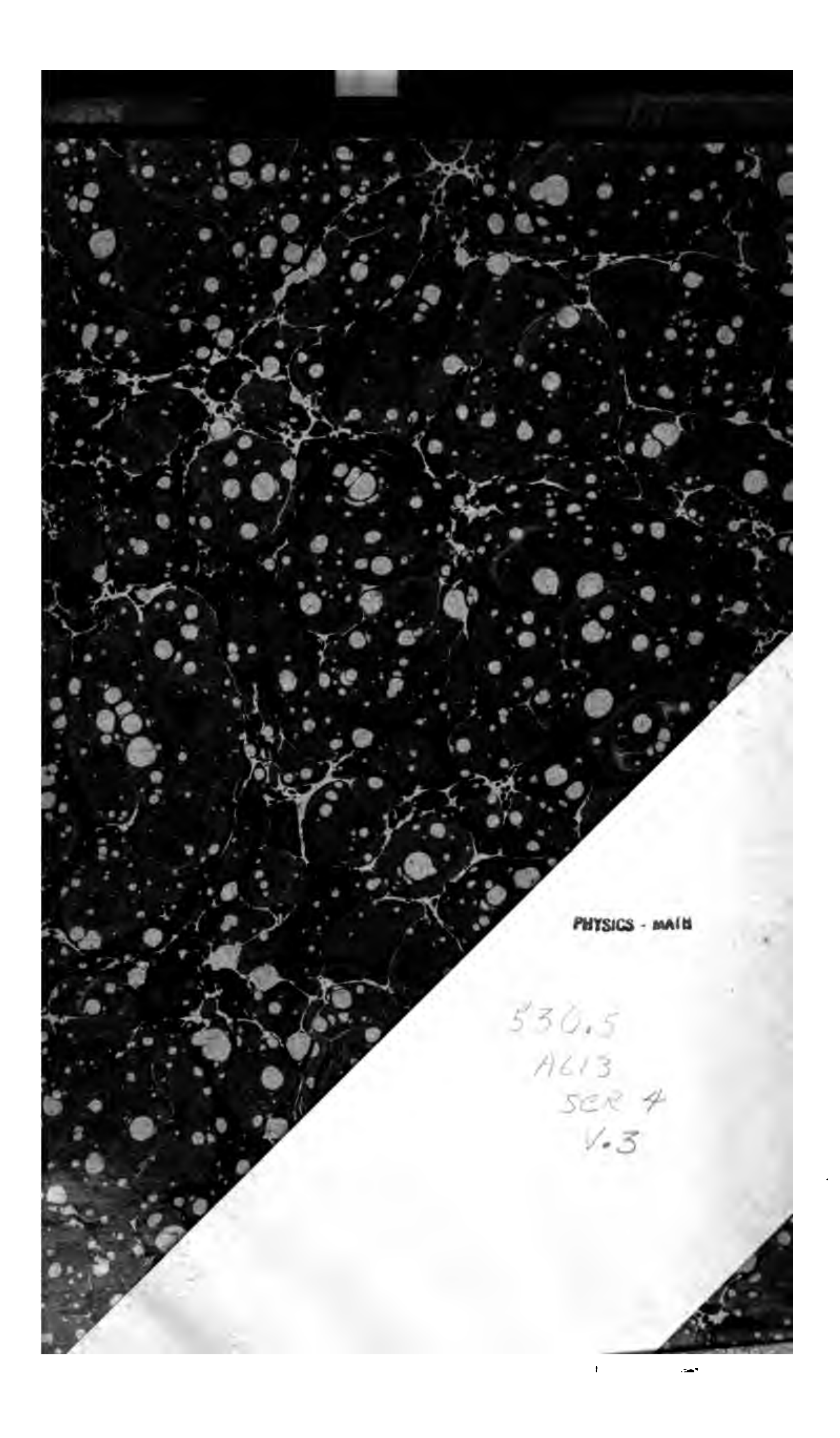
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.








To avoid fine, this book should be returned on
or before the date last stamped below


PHYSICS - MATH
530.5
A613
SER 4
V.3

